

Über den Einbau von CO_3^{2-} in laminare
Erdalkalialuminathydrate

von

Reiner Fischer

aus

Heringen (Werra)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über den Einbau von CO_3^{2-} in laminare Erdalkalialuminathydrate

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Reiner Fischer
aus
Heringen (Werra)

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Juli 1977

Vorsitzender der	:	
Promotionskommission	:	Professor Dr. E. Schweizer
Erstberichterstatter	:	Professor Dr. H.J. Kuzel
Zweitberichterstatter	:	Professor Dr. W. Dosch



Nomenklatur

In der Zementchemie wird die chemische Zusammensetzung der Verbindungen zur Vermeidung langer Formeln oft in abgekürzter Schreibweise dargestellt; C = CaO, A = Al_2O_3 , H = H_2O .

Der chemischen Formel des Tetracalciumaluminathydrats

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ entspricht die „Zementformel“

C_4AH_{19} .

Die Verbindungen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ werden Monocarbonat bzw. Monosulfit genannt.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	Seite
	Einführung in den Problemkreis	1
B	Experimentelle Methoden	
I.	Herstellung der Proben	10
II.	Behandlung der Proben	12
III.	Untersuchungsverfahren	
	1. Röntgenographie	15
	2. Schwingungsspektroskopie	18
	3. Rasterelektronenmikroskop und Elektronenbeugung	20
	4. Chemische Analyse	23
	5. Thermische Analyse	25
C	Ergebnisse	
I.	System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	27
	1. Röntgenographische Untersuchungen	27
	2. Dehydratation und chemische Analyse	48
	3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	57
II.	System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ — „ $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “	66
	1. Röntgenographische Untersuchungen	66
	2. Thermische Analysen	70
	3. Chemische Analysen	72

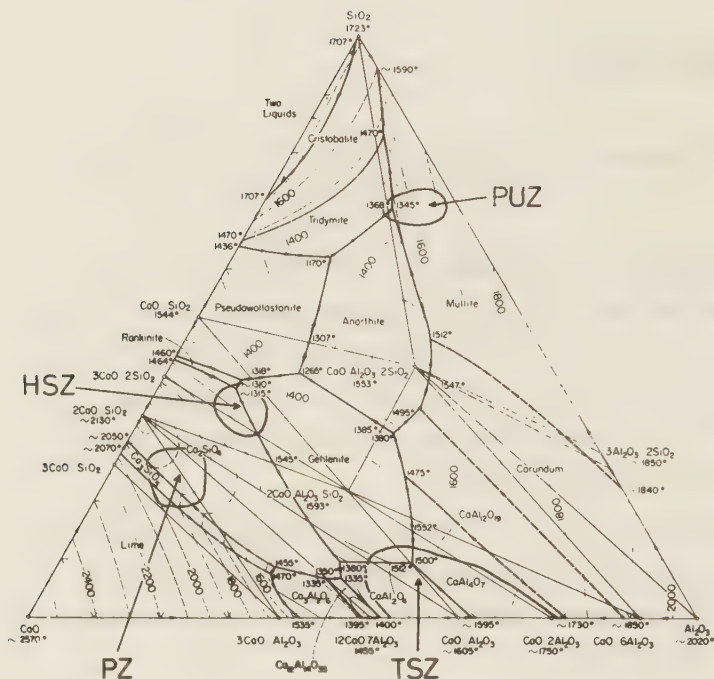
III. Systeme	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ —	Seite
	" $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ "	
und	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ —	
	" $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ "	73
IV. System	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ —	
	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	77
D. Zusammenfassung und Diskussion		82
E. Gitterkonstanten und Indizierung		89
F. Literaturverzeichnis		96

A. Einleitung

I. Einführung in den Problemkreis

Calciumaluminat sind neben den Calciumsilikaten die wichtigsten Bestandteile der meisten hydraulischen Bindemittel. Ihr Anteil reicht von etwa 15 Gew.% im Portlandzement bis zu 95 Gew.% in Tonerdeschmelzzementen und beeinflusst in hohem Maße die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Zements.

Die Verbindungen und die Zusammensetzungsbereiche der Zemente können bei Vernachlässigung der untergeordneten Fe_2O_3 -Komponente im Dreistoffsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ dargestellt werden (Abb. 1). Das System gehört zu den technisch bedeutensten ternären Oxidsystemen, und seine erstmalige Bearbeitung durch das Geophysical Laboratory of the Carnegie Institute of Washington im Jahre 1915 wurde wegweisend für die mineralogische und chemische Untersuchung des „Zementproblems“. Dieses Problem beinhaltet im wesentlichen die Fragen, welche Verbindungen bei der Herstellung des Zementklinkers entstehen und wie die Klinkerphasen bei der Zementerhärtung hydratisieren. Eine allseits befriedigende Antwort darauf kann auch heute noch nicht gegeben werden.



(nach Rankin u. Wright, 1915)

Abb. 1 : Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ und die Zusammensetzungsbereiche wichtiger hydraulischer Bindemittel
 PZ = Portlandzement, TSZ = Tonerschmelzzement, HSZ = Hochofenschlackenzement, PUZ = Puzzolane u. Traßzement

Die Tonerdeschmelzzemente liegen in ihrer Zusammensetzung sehr nahe am Randsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, und man kann sich bei der Untersuchung von Hydratationsvorgängen wegen der untergeordneten Bedeutung der Calciumsilikathydrate auf das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ beschränken.

Das Phasendiagramm wurde von Wells, Clark u. McMurdie (1943) untersucht und später durch D'Ans u. Eick (1953) bei 20°C sowie Jones u. Roberts (1959) bei 25°C überarbeitet (Abb. 2).

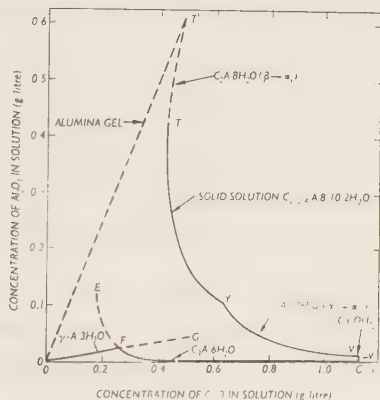


Abb. 2 : Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Als stabile Phasen existieren in diesem Temperaturbereich nur die beiden binären Verbindungen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Portlandit und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Hydrargillit und die ternäre Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Hydrogranat.

Daneben ist eine bedeutende Anzahl metastabiler Verbindungen vorhanden, deren Existenz oder Zusammensetzung in einigen Fällen jedoch nicht widerspruchsfrei ist. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Calciumaluminathydrate.

Zusammensetzung	Kristallform	Dichte g/cm^3	Brechungsind.		Abmessungen d. Pseudozelle		
			ω	ϵ	a_o	c'	
α_1 - C_4AH_{19}	Hexag. Plättch.	1,79	1,500	1,485	5,77	10,7	$c_o = 64,08 \text{ \AA}$
α_2 C_4AH_{19}	"	1,81	1,500	1,405	5,77	10,7	$c_o = 21,37 \text{ \AA}$
C_4AH_{13}	"	2,02	1,539	1,514	5,74	7,9	
C_4AH_{11}	"	2,08	1,539	1,524	5,74	7,4	
C_4AH_7	"	2,08	1,555	1,544	5,7	7,2	
C_3AH_6	Kub. Polyeder	2,52	1,605		12,57 (Elementarzelle)		
α_1 - C_2AH_8	Hexag. Plättch.	1,95	1,520	1,505	5,74	10,7	
α_2 C_2AH_8	"	1,95	1,520	1,505	5,74	10,7	
$\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$	"	1,98	1,520	1,505	5,72	10,6	
C_2AH_5	"	2,09	1,534	1,524	5,74	8,7	
C_2AH_4	"	2,27	1,565	1,559	5,74	7,4	
$\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$	Rhomb. Plättch.	2,71	~ 1,627		12,78 (a_o)	12,42 (b_o)	8,90 (c_o)
$\text{C}_4\text{A}_7\text{H}_{10}$	Hexag. Prismen	1,70- 1,74	~ 1,48		5,5	14,3	

Tabelle 1: Calciumaluminathydrate

Diese Widersprüche resultieren größtenteils aus folgenden Eigenschaften vieler Calciumaluminathydrate:

1. Sie bilden in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck verschiedene Hydratstufen
2. Sie karbonatisieren leicht durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft
3. Es treten häufig polytype Modifikationen auf.

Das gilt insbesondere für die plättchenförmigen hexagonalen oder pseudohexagonalen Hydrate und findet eine Erklärung in deren strukturellem Aufbau.

Der extrem tafelige Habitus, Symmetrie und Spaltbarkeit der laminaren Calciumaluminathydrate veranlaßten Brandenberger (1933) zu der Annahme, daß sich diese Verbindungen aus Portlandit- und Hydrargillitschichten zu Doppelhydroxidstrukturen mit eingelagertem H_2O aufbauen.

Eine einfache Stapelung von Schichten dieser Art war jedoch mit den röntgenographischen Daten nicht in Einklang zu bringen.

Tilley, Megaw u. Hey (1934) kamen auf Grund röntgenographischer Intensitätsmessungen an einem natürlich vorkommenden karbonathaltigen Calciumaluminathydrat, dem Hydrocalumit, zu der Überzeugung, daß sich diese Strukturen aus Doppelschichten aufbauen. Portlandit-Hauptschichten, in denen jede dritte Oktaederlücke anstelle von Ca^{2+} mit H_2O - Molekülen besetzt ist, sollten von Zwischenschichten aus H_2O und Al^{3+} - u. OH^- - Ionen unterteilt werden.

Buttler, Dent Glasser u. Taylor (1959) bestimmten durch die Röntgenuntersuchung von Tetracalciumaluminathydrat-Einkristallen die Gitterkonstanten zu $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$ und $c' = 7,9 \text{ \AA}$, was mit dem Tilley'schen Strukturmodell der teilweisen Besetzung der Oktaederlücken mit H_2O nicht übereinstimmen konnte.

Ihr Strukturvorschlag basierte auf der Annahme einfach positiv geladener Hauptschichten der Zusammensetzung $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$, in deren oktaedrischen Lücken geordnet die Ca^{2+} - und Al^{3+} - Ionen sitzen. Der Ladungsausgleich wird durch Zwischenschichten $[\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ besorgt.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde durch neuere Kristallstrukturuntersuchungen von Ahmed u. Taylor (1967) an karbonatisiertem Tetracalciumaluminathydrat, von Kuzel (1968) an Ca-Al- und Ca-Ga-Halogenidhydraten sowie von Allmann (1968) am Monosulfat bestätigt.

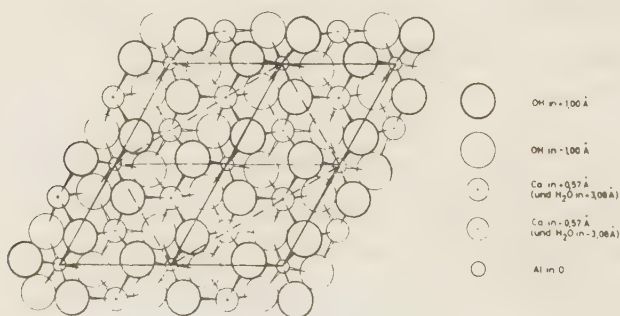


Abb. 3 : Aufbau der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ -Hauptschicht
Projektion auf (0001) (n. Allmann, 1970)

Die Al^{3+} - Ionen sitzen auf 3-Punktlagen in $z = 0$ und sind durch (OH)-Gruppen 6-fach oktaedrisch koordiniert.

Die Ca^{2+} - Ionen sind bezogen auf die Al-Positionen alternierend um $\pm 0,57 \text{ \AA}$ in Richtung der c-Achse verschoben.

Sie nähern sich dadurch einem H_2O -Molekül der Zwischenschicht und erhöhen ihre Koordination auf 7 (Abb. 3).

Die Zwischenschichten bauen sich auf aus den ladungskompensierenden Anionen in $z = 1/2$ und maximal 6 H_2O -Molekülen pro Hauptschicht im C_4AH_{19} bzw. 3 H_2O -Molekülen im C_4AH_{13} . Jeweils 2 H_2O werden für die Koordination des Calciums benötigt. Die eindimensionale Fourierprojektion von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zeigt anschaulich die Abfolge der Haupt- und Zwischenschichten (Abb. 3a).

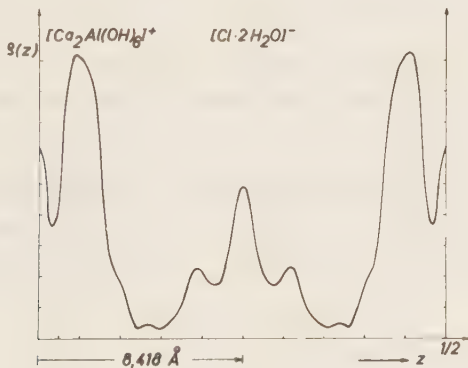


Abb. 3a: Eindimensionale Fourierprojektion von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Kuzel (1968)

Mit der Kenntnis der Struktur werden auch die zuvor betrachteten Eigenschaften der laminaren Calciumaluminathydrate

verständlich.

1. Die Stapelung von Schichten dieser Art läßt das Auftreten von polytypen Phasen erwarten.

Vom C_4AH_{19} existieren eine rhomboedrische α_1 -Phase mit sechs und eine hexagonale α_2 -Phase mit drei Pseudozellen pro Elementarzelle.

Kuzel (1968) beschreibt zwei polytype Modifikationen des Monochlorids; eine monokline α - und eine rhomboedrische β -Phase.

2. Die leichte Austauschbarkeit des $(OH)^-$ -Zwischenschichtanions gegen andere Anionen, wie Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} u.a., kann zur Mischkristallbildung oder zur Entstehung neuer, aber sehr ähnlicher Phasen führen.

Zahlreiche Untersuchungen am Tetracalciumaluminathydrat über $(OH)^-$ -Austauschreaktionen von Dosch (1968), Dosch u. zur Strassen (1965) und Keller (1971) bestätigten die engen Beziehungen der entstehenden Verbindungen zueinander.

3. Die mehr oder minder ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung des nicht strukturnotwendigen Zwischenschichtwassers ist die Ursache für das Auftreten zahlreicher Hydratstufen.

Die Aufgabe dieser Arbeit sollte sein, die Phasenbeziehungen komplexer Erdalkalialuminathydrate des Typs $[Me^{2+}Al_2(OH)_{12}]^{2+} [X \cdot nH_2O]^{2-}$ mit $Me^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$ und $X^{2-} = CO_3, SO_3$ zu untersuchen.

Der Schwerpunkt lag wegen der technischen Bedeutung der Verbindungen auf der Untersuchung der Calciumaluminium-carbonathydrate, die sich unter dem Einfluß von Luftkohlen-

säure bei der Erhärtung eines Zements bilden. In der Literatur über diese Hydrate sind wegen der Ähnlichkeit mit karbonatfreien Calciumaluminathydraten oft gegensätzliche Auffassungen von den verschiedenen Autoren vertreten worden. Die Ergebnisse der bisherigen chemischen, röntgenographischen und thermischen Analysen waren für widerspruchsfreie Aussagen nicht ausreichend.

Für die Bearbeitung des vorliegenden Problems wurden daher folgende Untersuchungsmethoden angewandt:

1. Pulverdiffraktometrie zur Phasenbestimmung und Gitterkonstantenmessung
2. Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenbeugung zur Untersuchung feinkristalliner Phasen
3. Röntgenographische Einkristallmethoden
4. Infrarot- und Ramanspektroskopie
5. Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie und Röntgenheizkammeruntersuchungen zur Verfolgung des Dehydratationsverhaltens
6. Chemische Analyse
7. Mikroskopische Phasenidentifizierung.

B. Experimentelle Methoden

I. Herstellung der Proben

Zur Darstellung von Calciumaluminathydraten und Calciumaluminiumhydroxisalzen sind verschiedene Verfahren bekannt.

1. Man schüttelt fein gepulverte Calciumaluminat in Wasser und erhält metastabile Lösungen mit ungefähr 1,4 g CaO/ltr. und 2,4 g Al_2O_3 /ltr. Nach der Trennung von Bodenkörper und Lösung muß diese umgehend mit berechneten Mengen Kalkwasser und Calciumsalzen des einzubauenden Anions versetzt werden, da ansonsten verschiedene metastabile Calciumaluminathydrate ausfallen.
2. Eine bessere Ausbeute erzielt man mit dem natronalkalischen Verfahren. Metallische Aluminiumspäne werden in 0,1 n Natronlauge aufgelöst und eine 1 molare Natriumaluminatlösung hergestellt. Durch die Hinzugabe berechneter Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Calciumsalze werden die plättchenförmigen Calciumaluminiumhydroxisalze gefällt.
3. Bayerit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) wird mit frisch geglühtem CaO und Calciumsalzen in den entsprechenden Mengen in eine Polyäthylenflasche eingewogen und mit kohlendioxidfreiem destilliertem Wasser einige Wochen geschüttelt.

Das Arbeiten mit großen Flüssigkeitsmengen oder Natronlauge erhöht die Gefahr der Karbonatisierung der entstehenden

Bodenkörper. Zur Darstellung der Syntheseprodukte wurde deshalb das Verfahren nach Punkt 3 bevorzugt.

Um bei den langen Reaktionszeiten eine mögliche Diffusion von Luft-CO₂ in die Polyäthylenflaschen zu verhindern, mußten die Proben in mit Natronkalk gefüllte Behälter verschlossen und dann etwa 8 - 12 Wochen geschüttelt werden.

Ausgangssubstanzen der Synthesen waren p.a. Reagenzien der Fa. Merck. Bayerit wurde nach einem von Fricke u. Schmäh (1946) beschriebenen Verfahren hergestellt:

Aluminium-Blech in Bandform wird in Stücke geschnitten, mit Aceton entfettet, durch schnelles Eintauchen in 0,1 n HgCl₂-Lösung leicht amalgamiert, gründlich mit destilliertem Wasser gespült und danach mit Leitfähigkeitswasser übergossen.

Das Leitfähigkeitswasser muß mehrmals dekantiert und durch frisches ersetzt werden. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und es liegt reiner Bayerit vor.

II. Behandlung der Proben

Die Untersuchung des Systems $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ---
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ machte weitere Vorkehrungen gegen
die Verunreinigung der Hydrate durch Luft- CO_2 erforderlich.

Eine mit Stickstoff gespülte „glove-box“ (Abb. 4) ermöglicht

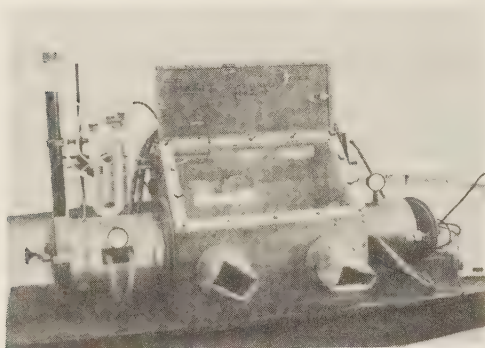


Abb. 4 :
Stickstoff-Box

die Filtration, Trocknung und Präparierung der Substanzen
unter CO_2 -Abschluß.

Für die röntgenographische Phasenanalyse und die Untersuchung der Dehydratationsvorgänge mußten eine Klimakammer und ein Heizaufsatz für das Siemens-Pulverdiffraktometer gebaut werden.

Die Klimakammer besteht aus einer Siemens-Präparatehalterung, die mit Ein- und Auslaßbohrungen für Spülgas versehen wurde und einer aus Duraluminium-Rundmaterial $\varnothing 50\text{mm}$ gefertigten Schutzhaube. Die Einfräsung für das Strahlenfenster wurde mit reißfester, gering absorbierender Folie umklebt.

Ein Rundschnurring dichtet die mit Federspangen an der Probenhalterung befestigte Schutzhaube ab.

Der Heizaufsatz für das Diffraktometer erlaubt Röntgenuntersuchungen bis etwa 950°C . Er setzt sich zusammen aus dem heizbaren Probenträger, Präparatehalterung und Schutzhaube. Der Probenträger ist aus hochwarmfesten Stahl gefertigt und mit einer durch Keramikröhrchen isolierten Kanthalwicklung unterlegt. Die Präparatehalterung wurde in ihrer Geometrie nach dem Siemens-Probenhalter gestaltet und zur Wärmeableitung zusätzlich mit Kühlkanälen versehen. Die Heizkammerhaube ist doppelwandig ausgeführt und kann ebenfalls an die Wasserkühlung angeschlossen werden, um bei höheren Temperaturen die Mylar-Folie des Strahlenfensters und das Goniometer vor Erwärmung zu schützen.

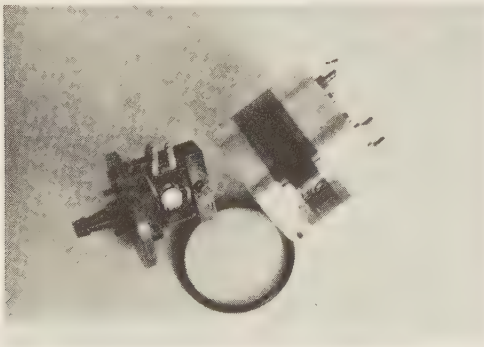


Abb. 5 : Heizkammer für Siemens-Pulverdiffraktometer

Weitere Anschlüsse erlauben die Probenuntersuchung unter Schutzgas oder im Vakuum. Sämtliche Versorgungs- und Meßleitungen werden zu Steckbuchsen in der Grundplatte geführt und können über Stecker mit dem Heiztransformator und Temperaturmeßgeräten verbunden werden.

Sowohl die Klimakammer als auch der Heizaufsatz können in die Stickstoffbox eingebracht und dort mit den zu untersuchenden Proben beladen werden.

Mit den so getroffenen Vorkehrungen kann auf dem Weg von der Darstellung bis zur röntgenographischen Untersuchung der CO_2 -Einfluß auf die karbonatempfindlichen Syntheseprodukte vermieden werden.

III. Untersuchungsverfahren

1. Röntgenographie

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden zur Identifizierung der Phasen, Berechnung der Gitterkonstanten und Raumgruppenbestimmung durchgeführt.

Für die Bearbeitung dieser Aufgaben standen Pulverdiffraktometer der Firmen Philips und Siemens sowie Weißenberg- und Precessionkameras der Fa. Enraf-Nonius zur Verfügung.

Die Diffraktogramme wurden mit Cu K α -Strahlung im 2 θ -Bereich von 5° - 70° bei einer Winkelgeschwindigkeit von 0,5°/min. aufgenommen und die Proben zur genauen Gitterkonstantenbestimmung mit Silizium ($a_0 = 5,4308 \text{ \AA}$) als innerem Standard vermischt. Aus den korrigierten 2 θ -Werten wurden nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate die Gitterkonstanten an einem WANG-Computer berechnet.

Infolge des ausgeprägt plättchenförmigen Habitus werden die Kristalle beim Glätten der Präparateoberfläche bevorzugt parallel zur Basisfläche orientiert. Die Pulverdiagramme zeigen deshalb starke Textureffekte. Die Texturierung erweist sich jedoch durch das Auftreten von Basisreflexen bis zur 7. Ordnung bei der Berechnung der hohen c_0 -Gitterkonstanten als vorteilhaft; die Indizierung der Phasen wird hingegen durch „unterdrückte“ hkl-Reflexe erschwert.

Die getrockneten Präparate wurden daher nochmals mit einem Schütträhmchen-Probenträger, in dem durch bessere statistische Lagenverteilung der Textureffekt gemindert wird, geröntgt. Die so erstellten Pulverdiagramme sind wesentlich linien-

reicher und zeigen intensitätsstarke nichtbasale Reflexe.

Die röntgenographischen Einkristalluntersuchungen der C_4AH_{13} -, Monocarbonat- und Halbcarbonatkristalle wurden an der Weissenberg-Kamera mit Cu K α -Strahlung und an der Precession-Kamera mit Mo K α -Strahlung durchgeführt.

Die durchschnittliche Größe der Einkristalle betrug :

	Länge	Dicke
C_4AH_{13}	0,4mm	0,06mm
Halbcarbonat	0,1mm	0,01mm
Monocarbonat	0,07mm	0,005mm

Das streuende Volumen der Monocarbonatkristalle ist sehr klein; Drehkristall- und Precessionaufnahmen wurden bei den erforderlichen Belichtungszeiten von 14 Tagen durch Röntgenstreulicht und Untergrundstrahlung so stark geschwärzt, daß eine Auswertung der Filme nicht mehr möglich war. Schwenkaufnahmen in einem Schwenkbereich von 10° und Weissenberg-Aufnahmen mit sehr enger Schichtblendenöffnung ergaben dennoch zufriedenstellende Ergebnisse.

Die zur Untersuchung verwendeten Einkristalle wurden nach optischer Begutachtung unter dem Mikroskop ausgelesen und mit Zweikomponenten-Kleber auf einem Lindemann-Glasfaden befestigt. Dieser Klebstoff eignet sich besonders für das Aufkleben kleiner Kristalle besser als Schellack, weil er keine Lösungsmittel enthält und sich sehr dünnsschichtig auf den Glasfaden ziehen läßt.

Die Untersuchungen mit der Röntgenheizkammer sollten in Verbindung mit der thermischen Analyse Aufschluß über kristallographische Eigenschaften einzelner Hydratphasen geben.

Statische und dynamische Entwässerungsversuche am Monochlorid von Ahmed, Dent Glasser u. Taylor (1968) zeigten, daß das molekulare Wasser im Temperaturbereich von 40° - 100°C (statisch) oder 90° - 170°C (dynamisch) vollständig entfernt wird. Eine zweite Entwässerungsstufe bei 240° - 270°C (statisch) oder 290° - 380°C (dynamisch) weist auf die Zerstörung der Hauptschicht $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^{+}$ hin.

Die Röntgendiagramme zeigen im allgemeinen nach der ersten Stufe starke Reflexverbreiterungen und nach der zweiten Stufe röntgenamorphes Verhalten der dehydratisierten Phasen.

Kuzel (1969) untersuchte an zahlreichen Calciumaluminiumhydroxisalzen das Dehydratationsverhalten und stellte fest, daß der Kristallwassergehalt dieser Verbindungen nicht nur vom Wasserdampfpartialdruck bestimmt wird, sondern auch von der Geometrie und Ladung der eingebauten Zwischenschichtanionen abhängt.

2. Schwingungsspektroskopie

Infrarot- und Ramanspektroskopie sind komplementäre Methoden, die direkte Informationen über Koordinationsverhältnisse, Eigenschaften der chemischen Bindung und über den Aufbau von Kristallstrukturen ermöglichen.

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von langwelligem Licht durch Moleküle oder Atomgruppierungen, wenn sich unter dem Einfluß der Strahlung das elektrische Dipolmoment der Bausteine zu ändern vermag. Durch Schwingungsresonanz und Rotationsanregung einzelner Atome oder Moleküle im Gitterverband wird ein substanzspezifisches Spektrum von Valenz- und Deformationsschwingungen erzeugt.

Schwingungen unpolarer Bausteine oder totalsymmetrische Schwingungen, die nicht durch Infrarotstrahlung angeregt werden, können im Ramanspektrogramm auftreten, da für die Ramanaktivität die Polarisierbarkeit von Molekülen entscheidend ist. Ramaneffekte sind jedoch wesentlich geringer in ihrer Intensität, und erst der Einsatz leistungsstarker Laser-Ramanspektrometer machte die Methode für Festkörperuntersuchungen in der Zementchemie diskutabel.

Für die in dieser Arbeit behandelten Probleme bot sich die Schwingungsspektroskopie besonders zur Untersuchung der karbonatisierten Calciumaluminathydrate und ihrer röntgenamorphen Dehydratationsprodukte an.

Bensted (1976) hat mit der Ramanspektroskopie den CO_2 -Einfluß

auf Zemente und Zementminerale untersucht und zeigen können, daß die Karbonatisierung von Ettringit und C-S-H - Phasen durch die intensitätsstarke totalsymmetrische ν_1 - Valenzschwingung der CO_3 - Gruppe gut verfolgt werden kann.

Houtepen u. Stein (1975) haben die Infrarotspektrogramme verschiedener Calciumaluminiumhydroxisalze mit einwertigen Zwischenschichtanionen aufgenommen. Aus dem Vergleich von H_2O - Infrarotbanden und D_2O - Banden deuterisierter Proben konnten sie ΔH - Werte für die Wasserstoffbrückenbindung der H_2O - Moleküle an das Zwischenschichtanion berechnen. Für Dehydratationsenthalpien, die je nach eingebautem Anion im Bereich von 10 - 40 kcal/mol liegen, errechnen sie einen Wasserstoffbrückenbindungsanteil von 2 - 5 kcal/mol.

Die Infrarotspektrogramme wurden im Wellenzahlenbereich 200 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} unter Verwendung von KBr - Preßlingen, die Ramanspektren mit einem Argon-Laser (Wellenlänge der anregenden blauen Linie $4880 \text{ \AA}$) im Spektralbereich von 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} aufgenommen.

3. Rasterelektronenmikroskop und Elektronenbeugung

Der polarisationsmikroskopischen Untersuchung von hydratisierten Zementmineralen sind durch die meist geringe Größe der kristallinen Phasen enge Grenzen gesetzt.

Die stärkere Vergrößerung durch das Elektronenmikroskop erlaubt hingegen differenziertere Aussagen über Habitus und Morphologie, und aus Elektronenbeugungsdiagrammen können Ergebnisse über den strukturellen Aufbau abgeleitet werden.

Da es zu Beginn dieser Arbeit nicht gelang, Monocarbonat-Einkristalle in genügender Größe für röntgenographische Untersuchungen zu bekommen, wurde versucht, die Gitterkonstanten des Monocarbonats mit Hilfe der Elektronenbeugung zu bestimmen.

Erste Aufnahmen der etwa $5\mu\text{m}$ großen Kristalle mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 6) zeigen zwar gleiche Tracht wie



Abb. 6 :
Elektronenmikroskop-
Aufnahme von
Monocarbonat
(Kristallgröße $\sim 10\mu\text{m}$)

die hexagonalen Calciumaluminathydrate, aber im Habitus durch Streckung eine deutliche Bevorzugung einer Wachstumsrichtung.

Weiterhin sind Parallelverwachsungen nach der Basisfläche oder Zwillingsbildungen mit $[001]$ als Zwillingsachse oft zu beobachten.

In Verbindung mit der Elektronenmikroskopie ist die Elektronenbeugung an Einkristallen ein wichtiges Hilfsmittel, um zusätzlich Aussagen über die Struktur der Objekte zu gewinnen.

Die Unterschiede zwischen Elektronen- und Röntgenbeugung hinsichtlich der Wellenlänge und der Wechselwirkung mit der Materie bedingen erhebliche Differenzen in der experimentellen Methodik und im Anwendungsbereich.

Die wesentlich kleinere Wellenlänge der Elektronen von ungefähr $0,05 \text{ \AA}$ hat zur Folge, daß

1. für Einkristallbeugungsexperimente sehr kleine Streuobjekte verwendet werden können
2. die abgebeugten 2θ - Winkel, die sich aus der auch für Elektronenbeugung gültigen Braggschen Gleichung
$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2d}$$
 ergeben, in einem Winkelbereich von $< 5^\circ$ liegen.

Die Ausbreitung der Elektronenstrahlen muß im Hochvakuum erfolgen, Die meisten Calciumaluminathydrate dehydratisieren jedoch unter diesen Bedingungen. Am Monocarbonat hingegen konnten bei Trocknungsversuchen mit P_2O_5 als Trockenmittel (H_2O -Partialdruck $2 \cdot 10^{-5}$ Torr) keine Gewichtsverluste gemessen werden. Die Dehydratation wegen zu starker Proben-erwärmung kann durch kurze Belichtungszeiten und möglichst geringe Stromdichten vermieden werden.

Aus den Laue-Elektronendiagrammen konnten durch Ausmessen des Beugungsbildes verschiedene reziproke Gittervektoren ermittelt werden. Für die Berechnung der Netzebenenabstände d_i gilt die Beziehung:

$$d_i = C/R_i$$

C = Kamerakonstante = $4,15 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$

R_i = Abstand des Beugungsmaximums i vom Primärstrahl

Die obengenannte Beziehung ist am besten für die nächste Umgebung des Primärstrahles erfüllt, nach außen hin gibt es Verzerrungen.

Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen werden im Kapitel C. I. diskutiert.

4. Chemische Analyse

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit und die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse erforderten die chemische Untersuchung der Syntheseprodukte.

So konnte im System Ca-Monocarbonat --- Mg-Monocarbonat die Mischkristallbildung im wesentlichen durch die Bestimmung der MgO-Gehalte belegt werden, da sich aus den Röntgendiagrammen der Mischphasen nur geringe Hinweise für eine Mischkristallreihe ableiten ließen.

Im System Tetracalciumaluminathydrat --- Ca-Monocarbonat wurde die Zusammensetzung der Phasen bestimmt, die röntgenographisch keine die Analysen verfälschende Begleitphasen erkennen ließen.

Im einzelnen wurden folgende Messungen durchgeführt :

1. CaO-Bestimmung mit dem Flammenspektralphotometer in Emission
2. Al_2O_3 -Bestimmung mit dem Flammenspektralphotometer in Absorption
3. MgO-Bestimmung ebenfalls in Absorption
4. CO_2 -Bestimmung durch den Kohlenstoffverbrennungsautomaten
5. H_2O -Bestimmung gravimetrisch.

Für die flammenphotometrische Untersuchung von CaO, MgO und Al_2O_3 wurden Eichlösungen mit Gehalten an

CaO : 2,5; 5; 7,5; 10 ppm

MgO : 1; 2; 3; 4; 5; ppm

Al_2O_3 : 50; 100; 150; 200; 250 ppm

hergestellt und die Eichkurven aufgenommen.

Die CaO -Gehalte der Syntheseprodukte wurden am Zeiss-Flammenspektralphotometer M 4 Q II in Emission, MgO - und Al_2O_3 -Gehalte am Zeiss-Flammenspektralphotometer FMD 3 in Absorption gemessen.

Die CO_2 -Bestimmung am Verbrennungsautomaten Typ Mikro U der Fa. Heraeus wurde nach folgender Methode durchgeführt:

Die eingewogene Substanz wird in einem Quarzrohr auf 1200°C erhitzt. Das freigesetzte CO_2 und H_2O wird mit Stickstoff als Trägergas über Katalysatoren geleitet und in zwei hintereinandergeschalteten Absorptionsröhrchen absorbiert. Die CO_2 -Absorption erfolgt an einem Gemisch aus Natronkalk und Natronasbest. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge des freigesetzten Kohlendioxids.

In einigen untersuchten Systemen sind die Umsetzungen durch geringe Reaktionsgeschwindigkeiten stark verzögert, und thermodynamische Gleichgewichte konnten auch nach langen Reaktionszeiten nicht erreicht werden.

Die genaue Zusammensetzung der Erdalkalialuminiumhydroxisalze dieser Systeme konnte wegen mehrerer Begleitphasen daher nicht bestimmt werden.

5. Thermische Analyse

Die Untersuchung der Calciumaluminathydrate und Calciumaluminiumhydroxisalze durch Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie liefert wichtige Informationen über die Entwässerungsreaktionen dieser Verbindungen.

Für die Analysen stand ein Du Pont 990 Thermalanalyser mit 1200°C DTA-Zelle, 600°C DSC-Zelle und Thermowaage zur Verfügung. Das Gerät bietet neben gutem Auflösungsvermögen bei geringen Probenmengen zusätzlich die Möglichkeit, die abgeleiteten DTGA-Kurven des Gewichtsverlusts aufzuzeichnen; einzelne Entwässerungsstufen lassen sich somit besser abgrenzen.

Als Aufnahmebedingungen wurden gewählt :

DTA und DSC - Verfahren

Aufheizgeschwindigkeit :	10°C/min
Empfindlichkeit :	0,5 V/inch
H ₂ O-Partialdruck DTA :	1 atm durch leicht Abdeckung der Probe in der DTA-Zelle
H ₂ O-Partialdruck DSC :	je nach Luftfeuchte verschieden

TGA - Verfahren

Aufheizgeschwindigkeit :	10°C/min
Gewichtsverlust :	0,5 mg/inch
Einwaage :	etwa 10 mg
Spülgas :	Stickstoff von 60% r. F. Luft über Silicagel getrocknet

Calciumaluminathydrate zeigen ein sehr komplexes Entwässerungsverhalten, und ihre DTA- und TGA-Diagramme setzen sich dementsprechend aus zahlreichen Wärmepeaks bzw. mehreren Dehydratationsstufen zusammen.

Die Strukturformel des $C_4AH_{13} [Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [(OH) \cdot 3H_2O]^-$ veranschaulicht die unterschiedliche Bindung des Wassers in Hydroxylgruppen und H_2O -Molekülen verschiedener Koordination, so daß auch die Entwässerungsenthalpie in differenzierte Entalphieterme aufspalten muß.

C. Ergebnisse

I. System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

1. Röntgenographische Untersuchungen

Die enge strukturelle Verwandtschaft von Tetracalciumaluminat-hydrat und den quaternären Calciumaluminiumhydroxisalzen war Anlaß für zahlreiche Untersuchungen zu Fragen der Mischkristallbildung in solchen Systemen.

Ein zusammenfassendes Bild des kristallchemischen Verhaltens dieser Verbindungen liefern die Arbeiten von Dosch (1968) über organische Einlagerungsreaktionen und Keller (1971) über anorganische Anionenaustauschreaktionen.

Von besonderer Bedeutung sind im Zusammenhang mit Abbindeverhalten und Salzkorrosion von Portlandzementen und Tonerdeschmelzzementen die Systeme Monosulfat - TCAH,^{*)} Monochlorid - TCAH und Monocarbonat - TCAH.

Erste Untersuchungen im System Monosulfat - TCAH von Kalousek (1941), Jones (1944) und D'Ans u. Eick (1953), sowie von Serb-Serbina, Savvina u. Zhurina (1956) und Turriziani u. Schippa (1964) im System Monochlorid - TCAH bestätigten die Möglichkeit der Mischkristallbildung. Durch die Arbeiten von Dosch und Keller und eigene Untersuchungen wurden die Bereiche der Mischkristallbildung genauer festgelegt und die Mischphasen neu charakterisiert.

Untersuchungen im System Monocarbonat - TCAH führten wegen

*) TCAH = Tetracalciumaluminathydrat

der großen CO_2 -Empfindlichkeit der Hydratphasen zu vielen Widersprüchen in den Ergebnissen chemischer, thermischer und röntgenographischer Analysen.

Nach Dosch und zur Strassen (1965) existieren folgende Hydratstufen des Tetracalciumaluminathydrats:

Hydratstufe	Trockenbedingungen	c' der Pseudozelle
$19\text{H}_2\text{O}$	88% r.F.	10,6 Å
$13\text{H}_2\text{O}$	81% r.F.	8,2 Å
$12\text{H}_2\text{O}$	22% r.F.	7,9 Å
$11\text{H}_2\text{O}$	11% r.F.	7,4 Å
$7\text{H}_2\text{O}$	P_2O_5	7,2 Å

Dem stehen die Ergebnisse von Roberts (1968) gegenüber, der vier Hydratphasen beschreibt:

Hydratstufe	Trockenbedingungen	c' der Pseudozelle
$19\text{H}_2\text{O}$	88% r.F.	10,7 Å
$13\text{H}_2\text{O}$	81 - 11% r.F.	7,9 Å
$11\text{H}_2\text{O}$	CaCl_2	7,4 Å
$7\text{H}_2\text{O}$	P_2O_5	7,2 Å

Auch die karbonathaltigen Calciumaluminathydrate werden von diesen und anderen Autoren verschieden charakterisiert. Die bis jetzt bekannten Ergebnisse sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Tabelle 2 : Karbonathaltige Calciumaluminathydrate

c' der Pseudo- zelle	Phasen	Autor
8,2 Å	$C_4A \cdot 1/4 CO_2 \cdot 12H_2O$ (Viertelcarbonat)	Dosch u. zur Strassen (1965)
	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 12H_2O$ (Halbcarbonat)	Roberts, Seligmann u. Greening (1962)
	C_4AH_{13} (karbonat- frei)	Dosch u. zur Strassen (1965)
7,9 Å	C_4AH_{13} (karbonat- frei)	Roberts (1968)
	C_4AH_{12}	Dosch u. zur Strassen (1965)
7,7 Å	$C_4A \cdot 1/4 CO_2 \cdot 9H_2O$ (Viertelcarbonat dehydr.)	Dosch u. zur Strassen (1965)
7,6 Å	$C_4A \cdot 1CO_2 \cdot 11H_2O$ (Monocarbonat)	Turriziani u. Schippa (1956)
	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 10H_2O$ (Halbcarbonat dehydr.)	Roberts (1968)
7,4 Å	C_4AH_{11} (karbonat- frei)	Dosch u. zur Strassen (1965)
7,2 Å	$C_4A \cdot 1CO_2 \cdot 6H_2O$ (Monocarbonat dehydr.)	Dosch u. zur Strassen (1965)

Für eigene Untersuchungen im System $C_4A \cdot 19H_2O$ —

$C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ wurde eine Syntheseriehe $(4-x)CaO + 2Al(OH)_3 + xCaCO_3 + H_2O$ mit den in Tabelle 3 angegebenen Mischungsverhältnissen angesetzt.

Die Proben wurden mehrere Wochen in einem mit Natronkalk gefüllten Behälter geschüttelt, in der Stickstoff-Box filtriert und in der Klimakammer anschließend sofort geröntgt.

Die Pulverdiffraktometeraufnahmen der feuchten Präparate zeigten den Phasenbestand nach Tabelle 3.

Der karbonatfreie Bodenkörper besteht aus fast reinem $C_4A \cdot 19H_2O$. Kleinere Basisreflexe bei $2\theta = 7,5^\circ$; $7,65^\circ$ und $7,8^\circ$ weisen vermutlich darauf hin, daß im Kontakt mit der Mutterlauge noch höhere Hydratstufen gebildet werden können.

Mit zunehmendem Karbonatgehalt nimmt der mengenmäßige Anteil an $C_4A \cdot 19H_2O$ ab, und es erscheinen die Basisreflexe einer karbonathaltigen $8,2 \text{ \AA}$ - Phase, die nach der chemischen Analyse als $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ angesprochen werden muß.

Bei einem Molverhältnis von $0,5 CO_2/Al_2O_3$ liegt diese Verbindung in reiner Form vor. Der Halbcarbonatgehalt fällt dann mit steigenden CO_2/Al_2O_3 - Molverhältnissen und neben den Röntgenreflexen des $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ tauchen die Basisreflexe des Monocarbonats mit $7,56 \text{ \AA}$ auf.

Die berechneten c' -Werte der Verbindungen dieses Systems sind in Abb. 7 graphisch dargestellt. Die a_0 -Gitterkonstanten des $C_4A \cdot 19H_2O$ und $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ bleiben mit $5,75 \text{ \AA}$ bzw.

Molverhältnis CO ₂ /Al ₂ O ₃	Phasen		c'der Pseudo- zelle in Å		Intensitätsverh. der 001-Reflexe		
0	C ₄ A.19 H ₂ O		10,66		100		
0,02	C ₄ A.19 H ₂ O	C ₄ A. $\frac{1}{2}$ CO ₂ .12 H ₂ O	10,66 8,25		100	2	
0,05	abnehmend ↓	↑ zunehmend	10,67 8,25		100	6	
0,07			10,65 8,24		100	12	
0,1			10,66 8,25		100	37	
0,2			10,66 8,25		100	60	
0,25			10,66 8,24		100	70	
0,3	↓	↓	10,66 8,24		40	100	
0,4			10,67 8,23		25	100	
0,5	C ₄ A. $\frac{1}{2}$ CO ₂ . 12 H ₂ O		8,22		100		
0,6	C ₄ A. $\frac{1}{2}$ CO ₂ .12 H ₂ O	C ₄ A.1 CO ₂ .11 H ₂ O	8,20 7,56		100	7	
0,7	abnehmend ↓	↑ zunehmend	8,20 7,56		100	45	
0,8			8,20 7,56		100	100	
0,9			8,19 7,56		25	100	
1,0			- 7,56		100		
1,5	C ₄ A.1 CO ₂ . 11 H ₂ O		7,56		100		
2,0	+ Colcit		7,56		100		

Tabelle 3: Phasenbestand im System $\text{C}_4\text{A} \cdot 19 \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

5,77 Å konstant. Ebenso die Gitterkonstanten des Monocarbonats, das aber zum monoklinen Kristallsystem gehört.

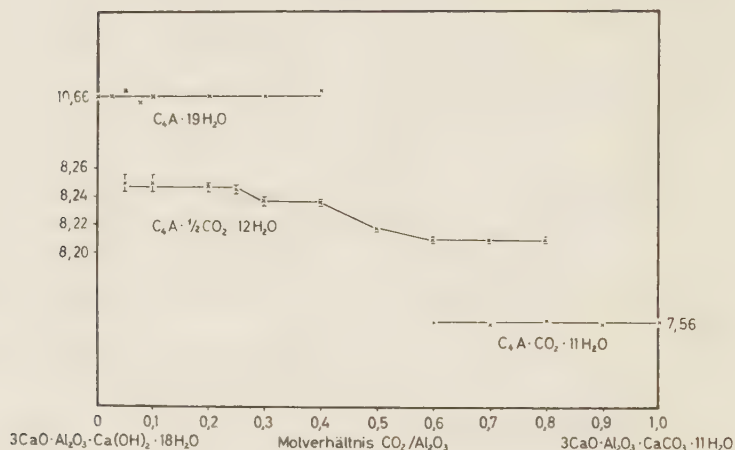


Abb. 7 : c' -Werte der Phasen des Systems $\text{C}_4\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ --- $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (100% r.F.)

Der Verlauf der d_{001} -Wertekurven und der Phasenbestand dieses Systems zeigen weder Übereinstimmung mit der von Roberts vertretenen Ansicht einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen Monocarbonat und Halbcarbonat, noch konnte das von Dosch beschriebene Viertelcarbonat $\text{C}_4\text{A} \cdot \frac{1}{4}\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gefunden werden.

Die Syntheseprodukte wurden anschließend in der Trockenschleuse der glove-box im Stickstoffstrom über gesättigter CaNO_3 -Lösung (r.F. 65%) getrocknet - eine mit Natronkalk

gefüllte Waschflasche reinigt den Stickstoff vorher von eventuellen CO_2 -Verunreinigungen - und danach in der Heizkammer erst bei Zimmertemperatur und dann zur Untersuchung des weiteren Dehydratationsverhaltens auch bei höheren Temperaturen geröntgt.

Der Phasenbestand bei 25°C und 65% r.F. ist in Tabelle 4 aufgeführt.

$\text{C}_4\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ entwässert zum $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, das innerhalb der Standardabweichung von $0,005 \text{ \AA}$ einen konstanten c' -Wert von $7,94 \text{ \AA}$ beibehält.

Monocarbonat dehydratisiert unter diesen Bedingungen nicht, aus den Basisreflexen ergibt sich ein konstantes $d_{001} = 7,56 \text{ \AA}$

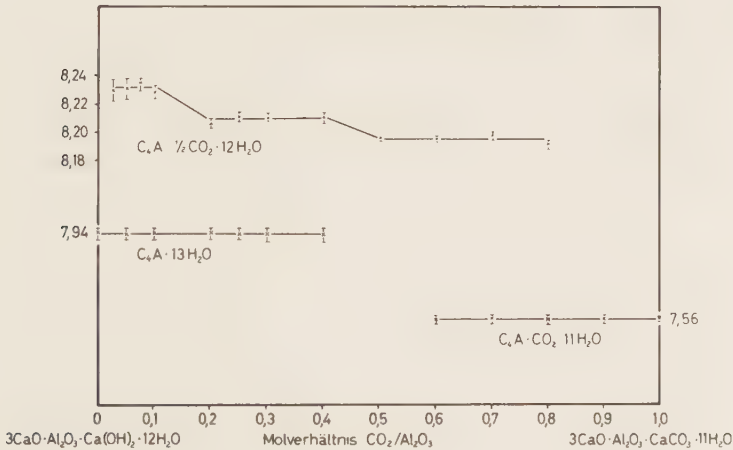


Abb. 8 : c' - Werte der Phasen des Systems $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ---
 $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (65% r.F.)

Molverhältnis $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Phasen		c'der Pseudo- zelle in Å	Intensitätsverh d. (001)-Reflexe		
0	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$		7,94	100		
0,02	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A} \cdot \frac{1}{2} \text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	7,91 8,23	100	7	
0,05	abnehmend ↓	↑ zunehmend	7,94 8,23	100	15	
0,07			7,94 8,24	100	32	
0,1			7,94 8,22	100	50	
0,2			7,94 8,21	100	100	
0,25			7,94 8,21	50	100	
0,3	↓	↓	7,94 8,21	25	100	
0,4			7,9 8,20	5	100	
0,5			8,20	100		
0,6	$\text{C}_4\text{A} \cdot \frac{1}{2} \text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	8,19 7,56	100	15	
0,7	abnehmend ↓	↑ zunehmend	8,19 7,56	100	60	
0,8			8,16 7,56	100	100	
0,9			8,16 7,56	20	100	
1,0	$\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$		7,56	100		
1,5	+		7,56	100		
2,0	Calcit		7,56	100		

Tabelle 4: Phasenbestand im System $\text{C}_4\text{A} \cdot 13 \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

Die d_{001} - Werte des Halbcarbonats verlaufen um etwa $0,03 \text{ \AA}$ erniedrigt parallel zur Kurve der feucht geröntgten Präparate. (Abb. 8)

Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß im System $C_4A \cdot nH_2O - C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ eine intermediäre Verbindung $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ (Halbcarbonat) existiert, die eine gewisse Phasenbreite bezüglich ihres Wasser- und Karbonatgehaltes aufweist, die aber keine Mischkristalle mit Tetracalciumaluminathydrat oder Monocarbonat bildet.

Vom $C_4A \cdot 13H_2O$ ist aber bekannt, und auch die für diese Arbeit erstellten Infrarot-Spektrogramme beweisen dies, daß es CO_3^{2-} - Gruppen in die Zwischenschicht einbauen kann.

Nach meinen Beobachtungen geschieht der Einbau aber nur während der Dehydratation des $C_4A \cdot 19H_2O$ an Luft durch Diffusion von Kohlendioxid in die Zwischenschichten, wobei sich die Menge des inkorporierten CO_2 nach der Geschwindigkeit der Entwässerungsreaktion richtet.

Die Basisreflexe des karbonatisierten Tetracalciumaluminathydrats verschieben sich dadurch in Richtung der (001) - Reflexe des Halbcarbonats. Es konnte aber selbst durch monatelangen Einfluß von Luft- CO_2 niemals ein mit den d-Werten des Halbcarbonats identisches Pulverdiagramm erstellt werden.

Die d_{001} - Werte der Basisreflexe des $C_4A \cdot 13H_2O$ von $7,94 \text{ \AA}$ und des Monocarbonats von $7,56 \text{ \AA}$ hätten für das Halb-

carbonat einen Basisabstand von etwa $7,7 \text{ \AA}$ erwarten lassen. Mögliche Ursachen für den größeren c' -Wert von $8,2 \text{ \AA}$ sind der höhere Wassergehalt von $12 \text{ H}_2\text{O}$ und eine Lageumkehrung der CO_3^{2-} - Ionen; nicht wie im Monocarbonat senkrecht zur c -Achse, sondern parallel, wie dies beim Mononitrat $(\text{C}_4\text{A}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ auf Grund seines optisch positiven Charakters und der Schichtdicke von $8,9 \text{ \AA}$ angenommen wird. Der optische Charakter des Halbcarbonats bleibt jedoch negativ. Wegen der geringen Besetzungsdichte von $0,25 \text{ CO}_3^{2-}$ pro $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ - Schicht ist auch bei senkrecht stehenden CO_3^{2-} - Gruppen nur eine geringe Änderung der Doppelbrechung zu erwarten. Die Klärung dieses Problems bleibt daher der Kristallstrukturbestimmung des Halbcarbonats vorbehalten.

Einkristalluntersuchungen

Da vom Monocarbonat und Halbcarbonat nur wenig strukturelle Daten bekannt sind, mußte versucht werden, für röntgenographische Einkristalluntersuchungen Kristalle genügender Größe herzustellen.

Die mikroskopische Untersuchung der Phasen des Systems Tetracalciumaluminathydrat - Monocarbonat ergab, daß die Kristalle von $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ und Halbcarbonat verwendbar waren, Monocarbonat-Kristalle von $0,01 \text{ mm}$ Länge und $1 \mu\text{m}$ Dicke hingegen ein zu geringes Streuvolumen hatten.

Eine hydrothermale Züchtung bei höheren Temperaturen ist wegen der Umwandlung des Tetracalciumaluminathydrats

in das stabile C_3AH_6 nicht möglich. Die Karbonatisierung der C_4AH_n - Kristalle durch höhere CO_2 -Drucke führte ebenso wie die Umsetzung mit $NaCO_3$ - und $NaHCO_3$ -Lösungen verschiedener Molarität zur Bildung von Calcit oder karbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$. Es gelang auf diesem Weg nicht, Monocarbonat-Einkristalle herzustellen.

Die mikroskopische Untersuchung des Phasenbestandes im System Calciummonocarbonat - Magnesiummonocarbonat zeigte, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der isotypen Mischkristalle mit steigendem MgO-Gehalt wesentlich größer ist.

Kristalle mit einer Kantenlänge von 0,07 mm und $5\mu m$ Dicke, die jedoch meist Parallelverwachsungen nach der Basis oder Zwillingsbildung mit $[001]$ als Zwillingsachse erkennen ließen, standen somit in noch hinreichender Größe zur Verfügung.

Vergleicht man die Pulverdiffraktometeraufnahmen von Tetra-calciumaluminathydrat, Halbcarbonat und Monocarbonat, so wird $C_4A \cdot 13H_2O$ durch ein Röntgendiagramm mit starken (001)-Reflexen und verbreiterten nichtbasalen Reflexen charakterisiert. Die Verbindung läßt sich hexagonal mit $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$ und $c_0 = 47,64 \text{ \AA}$ indizieren. Im Halbcarbonat ist die Fehlordnung wesentlich geringer, und nichtbasale Reflexe sind stärker ausgeprägt. Die rhomboedrische Indizierung gelingt mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,77 \text{ \AA}$ und $c_0 = 49,15 \text{ \AA}$. Monocarbonat liefert ein Röntgendiagramm mit zahlreichen Interferenzlinien; eine hexagonale Indizierung ist trotz noch erkennbarer Beziehungen zum Halbcarbonat nicht möglich.

Die hexagonale Indizierung des Monocarbonats durch Carlson und Beermann (1960) mit Gitterkonstanten $a_0 = 8,716 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,565 \text{ \AA}$ muß nach unseren heutigen Kenntnissen vom strukturellen Aufbau dieser Verbindungen als überholt angesehen werden.

Mit Hilfe von Schwenk-, Weißenberg-, Precession- und Elektronenbeugungsaufnahmen von $C_4A \cdot 13H_2O$, Halbcarbonat und Monocarbonat konnten bisher nicht bekannte Ergebnisse gewonnen werden.

Die Schwenkaufnahmen aller drei Phasen um die Normale zur Plattchenebene bestätigten die hohen c_0 -Gitterkonstanten.

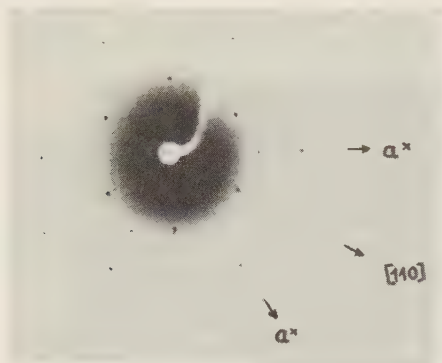
$C_4A \cdot 13H_2O$: $c_0 = 47,64 \text{ \AA}$ (6-Schichtstruktur), schwache
Reflexe aus Weißenberg-Aufnahmen
deuten eine nochmalige Verdoppelung
zur 12-Schichtstruktur an

$C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$:
 $c_0 = 49,15 \text{ \AA}$ (6-Schichtstruktur)

$C_4A \cdot 1CO_2 \cdot 11H_2O$:
 $c_0 = 90,80 \text{ \AA}$ (12-Schichtstruktur)

Die Precession-Aufnahmen aus der $a^* - a^*$ Ebene des $C_4A \cdot 13H_2O$ Abb. 9) zeigen hexagonale Symmetrie mit Winkeln von 60° zwischen den reziproken Achsen. Auf den a^* -Achsen sind eindeutig (200)-Reflexe von starker Intensität zu erkennen.

Abb. 9 : Precession-Aufnahme von $C_4A \cdot 13H_2O$
($a^* - a^*$ Ebene)



Ahmed, Dent Glasser u. Taylor (1968) geben in einer Strukturuntersuchung an karbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$ Gitterkonstanten $a_0 = 5,73 \text{ \AA}$ und $c_0 = 47,16 \text{ \AA}$ mit der Raumgruppe $R \bar{3}c$ an, in der (200) verboten ist.

Durch die Dehydratation des $C_4A \cdot 19H_2O$ zum $C_4A \cdot 13H_2O$ wird schwach gebundenes nicht strukturnotwendiges Zwischenschichtwasser abgegeben, und es ist zu erwarten, daß engste strukturelle Beziehungen erhalten bleiben.

Aruja (1961) gibt für $C_4A \cdot 19H_2O$ (α_2 - Phase) die Raumgruppen $P 6_3$ oder $P 6_3/m$ an, und in den Pulverdiagrammen ist der Reflex (200) ebenfalls mit starker Intensität vorhanden, so daß ich annehmen möchte, reines karbonatfreies $C_4A \cdot 13H_2O$ geröntgt zu haben.

Möglich Einwände, daß es sich um Röntgenreflexe aus höheren Schichten handelt, die bei den großen c_0 -Gitter-

konstanten nur schwer auszublenden sind, werden durch die Weissenberg-Aufnahme von der O.Schicht in der $c^* - a^*$ Ebene des $C_4A \cdot 13H_2O$ widerlegt.

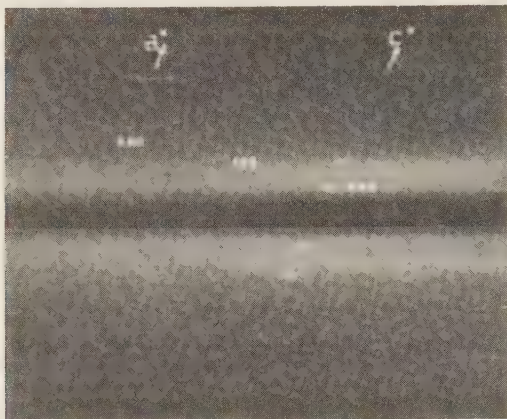


Abb. 10 : Weissenberg-Aufnahme von $C_4A \cdot 13H_2O$
(O.Schicht $c^* - a^*$ Ebene)

Aus der Besetzung der $(h0l)$ -Stäbe mit eng benachbarten reziproken Gitterpunkten ist zu entnehmen, daß die wahre Zelle wahrscheinlich aus 12 Schichten aufgebaut ist. Die Gitterkonstante in c -Richtung wäre dann $95,28 \text{ \AA}$. Eine Raumgruppenbestimmung wird durch „verschmierte“ und dicht aufeinander folgende Röntgenreflexe sehr erschwert. Der Raumgruppe liegt aber sicher ein hexagonales primitives Bravais-Gitter zugrunde.

Die Weißenberg-Aufnahmen von verschiedenen Schichten der $c^* - a^*$ und $c^* - d^*_{110}$ Ebenen des Halbcarbonats zeigen wesentlich geringere Fehlordnungerscheinungen und eine andere Besetzung der Gitterstäbe mit reziproken Gitterpunkten.

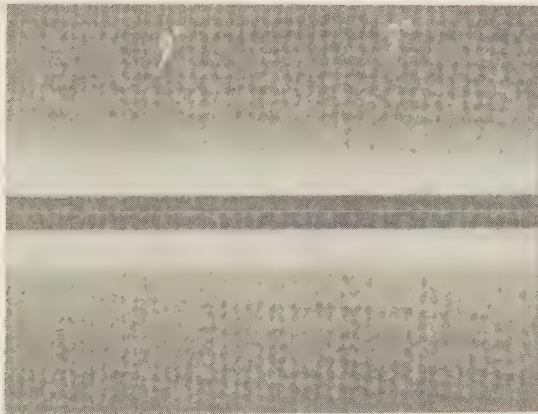


Abb. 11 : Weißenberg-Aufnahme von Halbcarbonat
(O.Schicht $c^* - a^*$ Ebene)

Es sind nur Röntgenreflexe vorhanden, die der Rhomboederbedingung $-h + k + l = 3n$ gehorchen.

(hhl) - Reflexe mit $l = \text{ungerade}$ verbieten die $R \bar{3} c$ Raumgruppe des karbonatisierten $C_4A \cdot 13H_2O$.

Die Symmetrieelemente und Auslöschungsgesetze ergeben für das Halbcarbonat die Raumgruppe $R \bar{3} m$ oder $R \bar{3} c$.

Petit (1973) gibt für eine karbonatisierte $8,2 \text{ \AA}$ -Phase bei gleichen Gitterkonstanten als Raumgruppe $P 6_1$ an, die im Widerspruch zu diesen Ergebnissen steht.

Die geringe Dicke der Monocarbonatplättchen von $< 1\mu\text{m}$ und ihre größere Dehydratationsbeständigkeit ermöglichten direkte Elektronenbeugungsaufnahmen in Richtung der Ebenennormale. Für Beugungsaufnahmen von der $c^* - a^*$ Ebene mußten die Kristalle gedünnt werden. Zu diesem Zweck wurde ein dicht gepacktes Texturpräparat in Epoxidharz eingebettet, senkrecht zur Präparateoberfläche eine kleine Scheibe abgeschnitten, diese auf einen Objektträger geklebt, bis $10\mu\text{m}$ heruntergeschliffen und anschließend durch Ionenätzung auf den erforderlichen Durchmesser gedünnt.

Die Elektronenbeugungsdiagramme entsprechen Laue-Aufnahmen, aus denen die Symmetrie und bei Kenntnis der Kamerakonstanten Gittervektoren bestimmt werden können.

Die Laue-Aufnahmen aus der $a^* - b^*$ Ebene des Monocarbonats zeigen deutliche Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie durch Winkel von $59,1^\circ$ und $61,8^\circ$ zwischen den reziproken Achsen.

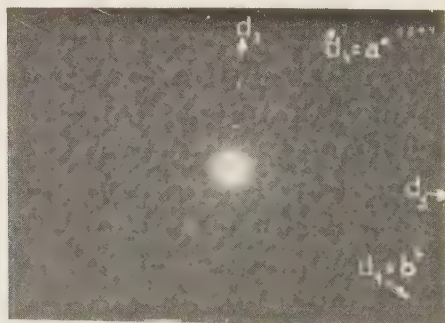


Abb. 12 : Elektronenbeugungsaufnahme von Monocarbonat
($a^* - b^*$ Ebene)

Die d -Werte berechnen sich im Bereich um den Primärstrahl zu $d_1 = 4,9 \text{ \AA}$, $d_2 = 5,03 \text{ \AA}$, $d_3 = 2,85 \text{ \AA}$ und $d_4 = 2,93 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen den Richtungen d_1 und d_4 beträgt $90^\circ (59,1^\circ + 61,8^\circ/2)$. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Intensitäten der reziproken Gitterpunkte im Elektronenbeugungsdiagramm nicht in Beziehung zu den Röntgenintensitäten gesetzt werden können.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen aus der $c^* - a^*$ Ebene brachten leider nicht die erhofften Ergebnisse, da durch die Ionenätzung verursachte Fehlordnungerscheinungen zu völlig verschmierten reziproken Gitterpunkten auf den $(h0l)$ -Stäben führten.

Die röntgenographische Einkristalluntersuchung der sehr kleinen Monocarbonatkristalle brachte große Probleme bei der Präparation und Aufnahmetechnik mit sich.

Zum Aufkleben der Kristalle wurde nach vergeblichen Versuchen mit Schellack ein Zweikomponenten-Kleber auf Epoxidharzbasis verwendet. Der Klebstoff bleibt etwa 10 min. elastisch, und eine Vororientierung des Kristalls unter dem Mikroskop wird erleichtert.

Die Belichtung des Röntgenfilms durch Röntgenstreulicht mußte bei den erforderlichen Belichtungszeiten von etwa 14 Tagen möglichst gering bleiben, was am ehesten im Weißenberg-Verfahren durch geringe Öffnung der Schichtlinienblende erreicht werden konnte.

Die Monocarbonat-Kristalle wurden dann mit den Richtungen d_1 und d_4 als Drehachse (siehe oben) röntgenographisch

justiert. Weißenberg-Aufnahmen mit der Richtung d_4 als Drehachse enthalten die reziproken Achsen c^* und b^* , der Winkel zwischen den Achsen beträgt 90° .

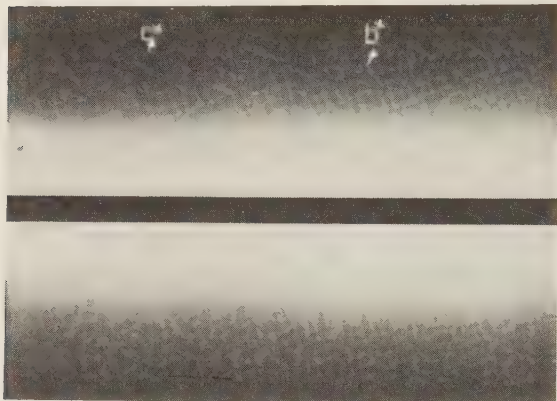


Abb. 13 : Weißenberg-Diagramm von Monocarbonat
(0. Schicht c^* - b^* Ebene)

Auf der b^* - Achse ist kein Reflex mehr vorhanden, der dem starken (030)-Reflex der hexagonalen Phasen entsprechen würde.

Die Punktbesetzung der (0kl) - Gitterstäbe macht die Annahme einer 12-Schichtstruktur notwendig.

Weissenberg-Diagramme mit der Richtung d_1 als Drehachse enthalten die reziproken Achsen c^* und a^* , der reziproke

Achsenwinkel β^* beträgt $91,4^\circ$.

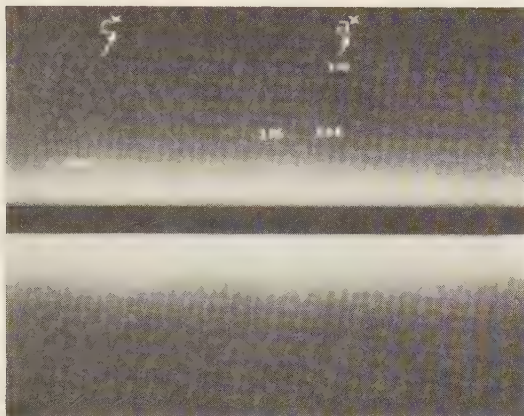


Abb. 14 : Weissenberg-Diagramm von Monocarbonat
(O.Schicht $c^* - a^*$ Ebene)

Auf der a^* - Achse ist der zu dem hexagonalen (110)-Reflex äquivalente Gitterpunkt nicht mehr vorhanden.

Die fehlenden Röntgenreflexe auf den a^* - und b^* - Achsen sind, wie auch schon das Elektronenbeugungsdiagramm andeutete, wahrscheinlich auf eine stärkere Verzerrung der $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6^+$ - Hauptschicht zurückzuführen.

An Symmetrieelementen ist den Röntgendiagrammen eine Spiegelebene senkrecht zur b -Achse zu entnehmen.

Monocarbonat ist damit nach dem von Kuzel (1969) beschriebenen α - Monochlorid ein weiteres monoklines Calciumaluminiumhydroxisalz.

Die Gitterkonstanten des Monocarbonats sind :

$$a_0 = 5,784 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9,938 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 90,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 88,62^\circ \pm 0,04^\circ$$

Für die Raumgruppe konnte nur der Bravais-Gittertyp, ein monoklines basiszentriertes C-Gitter, bestimmt werden.

Die Dichte des Monocarbonats wurde nach der Pyknometermethode mit $\rho = 2,17 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

$$\text{Nach der Formel } Z = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{M} = \frac{2,17 \times 5217 \text{ \AA}^3 \times 6,023 \cdot 10^{23}}{568,45} \\ = 11,99$$

ergibt sich ein Zellinhalt von 12 Formeleinheiten/Elementarzelle.

Tabelle 5 enthält die Elementarzellabmessungen von Tetra-calciumaluminathydraten und Calciumaluminiumcarbonathydraten.

Tabelle 5 : Gitterkonstanten von Tetracalciumaluminat-hydraten und Calciumaluminiumcarbonathydraten

Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Raumgruppe
$\alpha_1 - C_4A \cdot 19H_2O$	: $a_0 = 5,77 \text{ \AA}$ $c_0 = 64,08 \text{ \AA}$	P 6_3 ¹⁾
$\alpha_2 - C_4A \cdot 19H_2O$	: $a_0 = 5,77 \text{ \AA}$ $c_0 = 21,37 \text{ \AA}$	R $3c$; R $3c$ ¹⁾
$C_4A \cdot 13H_2O$	: $a_0 = 5,75 \text{ \AA}$ $c_0 = 47,66 \text{ \AA}$	P (hex.)
$C_4A \cdot 13H_2O$ (karbonat.)	: $a_0 = 5,73 \text{ \AA}$ $c_0 = 47,16 \text{ \AA}$	R $3c$ ²⁾
$C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$	: $a_0 = 5,77 \text{ \AA}$ $c_0 = 49,15 \text{ \AA}$	R $3m$; R $3m$
$C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$	: $a_0 = 5,784 \text{ \AA}$ $b_0 = 9,938 \text{ \AA}$ $c_0 = 90,80 \text{ \AA}$ $\beta = 88,62^\circ$	C (monokl.)

1) Aruja (1961)

2) Ahmed u. Taylor (1967)

2. Dehydratation und chemische Analyse

Das Entwässerungsverhalten der Hydratphasen dieses Systems wurde durch Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer-Untersuchungen verfolgt.

Von besonderem Interesse sind das Verhalten des molekularen Wassers bei Temperaturerhöhung und die Änderung kristallographischer Eigenschaften der Dehydratationsprodukte.

Die Gewichtsverlustkurve des $C_4A \cdot 13H_2O$ (Abb. 15) enthält im Temperaturbereich von $20^\circ - 1100^\circ C$ sieben Stufen.

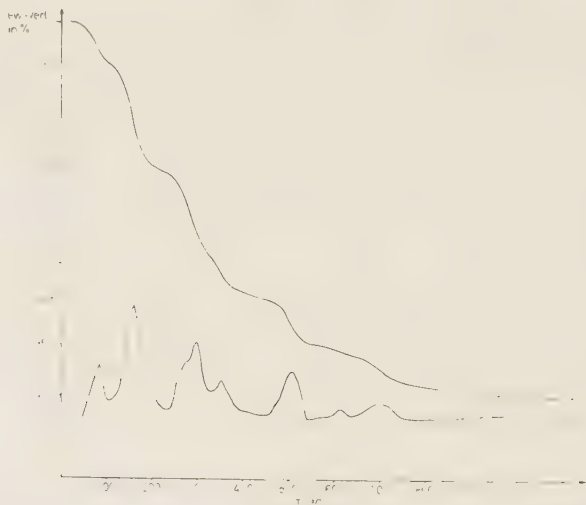
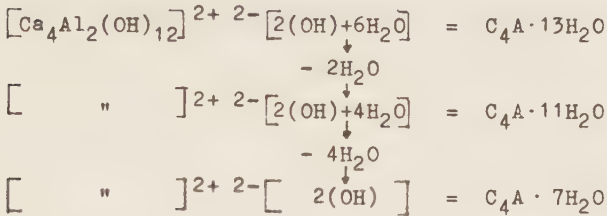


Abb. 15 : TGA- und DTGA-Kurve $C_4A \cdot 13H_2O$

Temperatur ($^\circ C$)	70, 160, 270, 350, 510, 610, 700
Gew.-Verlust (Gew.%)	4; 15; 27,5; 30,5; 35; 36,5; 41
Restwassergehalt (Anzahl der H_2O)	11; 7; 3; 2,5; 1; 0,5; 0

Die beiden ersten Stufen werden durch die Abgabe molekularen Wassers verursacht und führen nach der Gleichung



zur Bildung des 11H₂O- bzw. 7H₂O-Hydrats.

Weitere Temperaturerhöhung zerstört die Hauptschicht durch differenzierte Hydroxylionenabgabe.

Dem entsprechen die DSC-Diagramme des C₄A·13H₂O (Abb. 16), die im Temperaturbereich bis 200°C zwei starke endotherme Peaks und bis 550°C verbreiterte Maxima aufweisen.

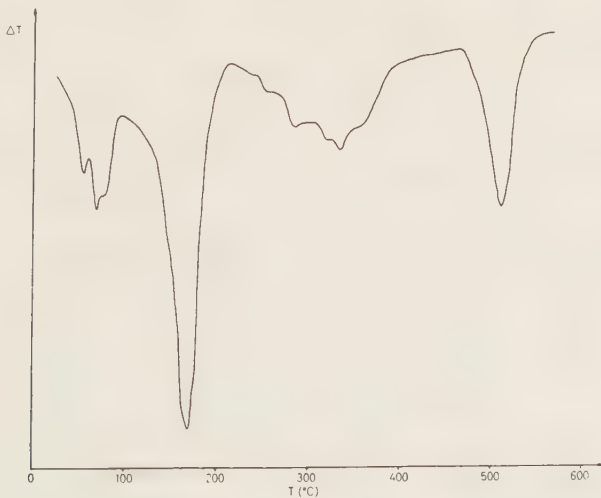


Abb. 16 : DSC - Kurve C₄A·13H₂O

Das TGA-Diagramm des Halbcarbonats zeigt in der Lage der Maxima der DTGA-Kurve gewisse Ähnlichkeiten zum $C_4A \cdot 13H_2O$, doch ist aus dem Verlauf der Gewichtsverlustkurve die Bildung anderer Hydratstufen zu erkennen (Abb. 17).

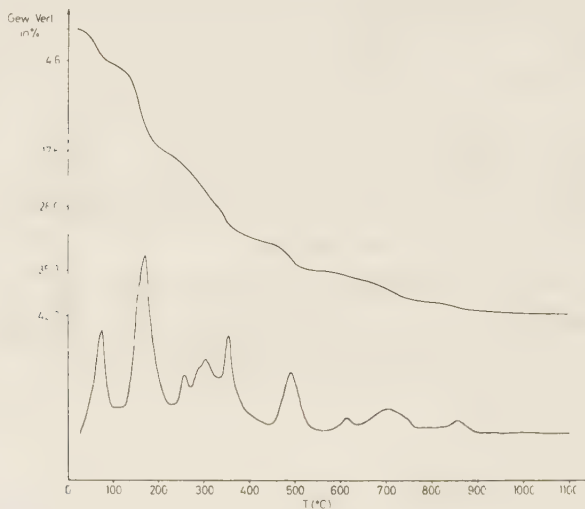


Abb. 17 : TGA- und DTGA-Kurve $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$

Temperatur (°C)	Gewichts-Verlust (in %)	Restwassergehalt (Anzahl der H_2O)
70	4,6	10
170	17,6	5
255	22	4
300	26	3
355	30	2
490	35,3	
610	:	(OH) und CO_2
700	:	Abgabe
860	42	

Die DSC-Kurve des Halbcarbonats wird ebenfalls durch starke endotherme Maxima (Abgabe des Zwischenschichtwassers)

im Temperaturbereich bis 200°C charakterisiert; beginnende Entkarbonatisierung und Zerstörung der Hauptschicht verursachen weitere Peaks zwischen 200°C und 600°C.

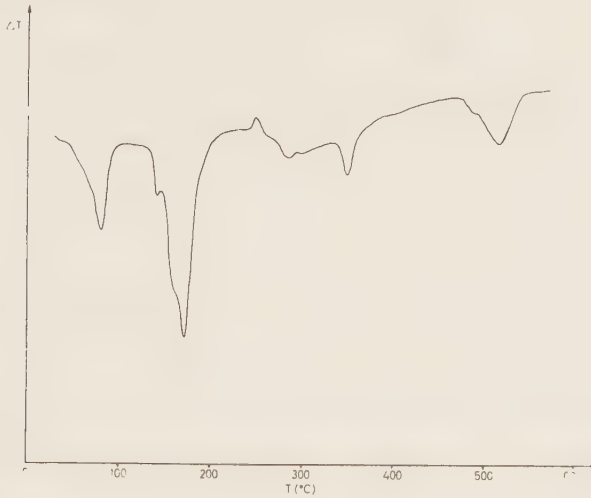


Abb. 18 : DSC - Kurve $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Ein kleiner exothermer Peak bei 245°C ist wahrscheinlich auf beginnende Rekristallisation zurückzuführen.

Einen anderen Verlauf hat die Gewichtsverlustkurve des Monocarbonats. Die ersten Entwässerungsstufen erscheinen bei wesentlich höheren Temperaturen, und die Anzahl der Hydratstufen wird geringer. (zu Abb. 19)

Temperatur (in °C)	130	160	250	600
Gew.-Verlust (in%)	7,0	15,3	27,6	beginnende
Restwassergehalt (Anzahl der H_2O)	8	5	2	Entkarbonat.

Abb. 19 : TGA- und DTGA-Kurve $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$



In den DSC-Kurven des Monocarbonats (Abb. 20) sollte die Abhängigkeit der Entwässerungstemperaturen vom H_2O - Partialdruck dargestellt werden.

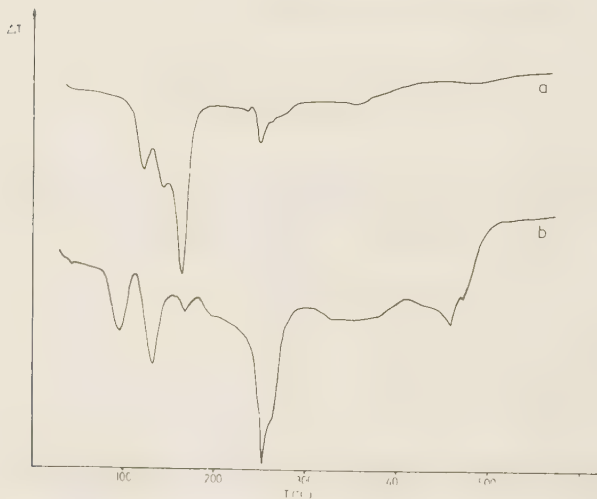


Abb. 20 :

Spülgas :
 N_2 von 65% r.F.

Spülgas :
 N_2 über Silica-
gel getrocknet

Das Entwässerungsverhalten von $C_4A \cdot 13H_2O$, Halbcarbonat und Monocarbonat konnte mit der Röntgenheizkamera bis etwa $175^\circ C$ verfolgt werden. Bei höheren Temperaturen wurden die Reaktionsprodukte röntgenamorph.

Die röntgenographisch gemessenen Basisreflexverschiebungen der drei Verbindungen sind als Funktion der Temperatur in Abb. 21 dargestellt.

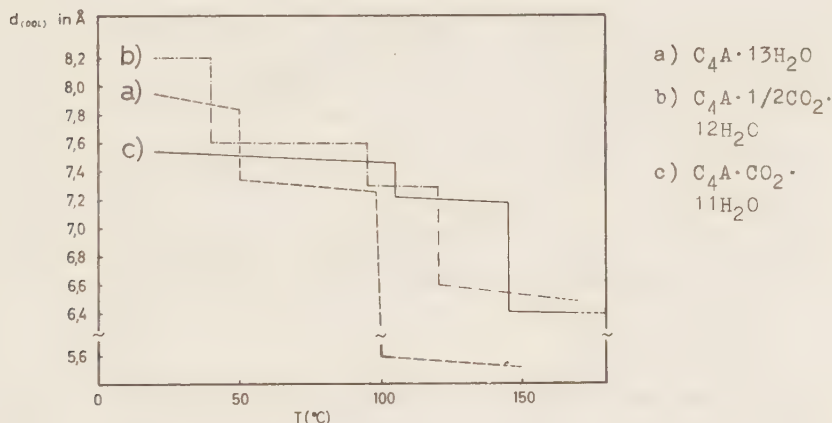


Abb. 21 : d_{001} -Werte dehydratisierter Phasen des Systems
 $C_4A \cdot 13H_2O$ --- $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$

a) $C_4A \cdot 13H_2O$

Die Basisreflexe des $C_4A \cdot 13H_2O$ bei $2\theta = 11,13^\circ$ und $22,38^\circ$ verschieben sich bis $50^\circ C$ geringfügig und nehmen dann in der Intensität stark ab. Es erscheinen die $7,35 \text{ \AA}$ - Reflexe des $C_4A \cdot 11H_2O$, das bis etwa $95^\circ C$ stabil ist. Stark verbreiterte (001)-Reflexe von $5,6 \text{ \AA}$

ab 100°C weisen auf die Bildung des $C_4A \cdot 7H_2O$ hin. Bei Temperaturen über 140°C verschwinden die Röntgenreflexe und die Reaktionsprodukte sind röntgenamorph.

b) $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$

Die Dehydratation des Halbcarbonats mit der Röntgenheizkammer läßt drei Entwässerungsstufen erkennen. Bei 35°C verliert die Verbindung ein H_2O -Molekül, und es entsteht $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 11H_2O$ mit 7,6 Å Basisabstand. Diese starke Änderung der c'-Gitterkonstanten wird möglicherweise durch zusätzliches Umkippen der CO_3^{2-} -Ionen in die Ebene senkrecht zur c-Achse verursacht. Weitere Dehydratationsprodukte sind: $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 10H_2O$ ($c' = 7,3$ Å), das ab etwa 90°C zum $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 4-5H_2O$ mit 6,6 Å Basisabstand entwässert.

c) $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$

Röntgenographisch können im Temperaturbereich zwischen 100°C - 160°C zwei niedrigere Hydratstufen beobachtet werden. $C_4A \cdot CO_2 \cdot 8H_2O$ ist ab 110°C stabil und hat einen Basisabstand von 7,22 Å. Es entwässert bei 150°C zum $C_4A \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ mit einem d_{001} -Wert von 6,4 Å.

Dosch und Turriziani u. Schippa geben für die $6H_2O$ -Phase 7,15 Å bzw. 6,3 Å Basisabstand an. Diese d_{001} - Werte kennzeichnen nach meinen Ergebnissen sicher zwei verschiedene Hydratstufen.

Die röntgenographisch erkennbaren Dehydratationsstufen der Verbindungen dieses Systems sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

$C_4A \cdot 13H_2O$ $-(7,9 \text{ \AA})-$:

Temperatur	Hydratphase	d_{001}
95°C	$C_4A \cdot 11H_2O$	7,35 Å
100°C	$C_4A \cdot 7H_2O$	5,6 Å

$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 12H_2O$ $-(8,2 \text{ \AA})-$:

Temperatur	Hydratphase	d_{001}
35°C	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 11H_2O$	7,6 Å
90°C	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 10H_2O$	7,3 Å
100°C	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 4-5H_2O$	6,6 Å

$C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ $-(7,6 \text{ \AA})-$:

Temperatur	Hydratphase	d_{001}
110°C	$C_4A \cdot CO_2 \cdot 8H_2O$	7,22 Å
150°C	$C_4A \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$	6,4 Å

Tab. 6 : Entwässerungsstufen von C_4AH_{13} , Monocarb. u. Halbcarb.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung und Bestimmung des Karbonatgehaltes wurden die Phasen chemisch analysiert. CaO-Gehalte konnten mit dem Flammenspektralphotometer in Emission und Al_2O_3 -Gehalte in Absorption gemessen werden.

Die CO_2 -Bestimmung erfolgte nach der in Kapitel III. 4. beschriebenen Methode.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

1. Monocarbonat - $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Gehalt (Gew%)	Gemessen	Berechnet
CaO	40,1	39,5
Al_2O_3	17,1	17,9
CO_2	7,5	7,7
H_2O	34,3	34,8

2. Halbcarbonat - $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Gehalt (Gew.%)	Gemessen	Berechnet
CaO	40,3	39,7
Al_2O_3	17,5	18,1
CO_2	4,1	3,9
H_2O	38,0	38,3

3. $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Gehalt (Gew.%)	Gemessen	Berechnet
CaO	41,5	40,02
Al_2O_3	17,6	18,2
H_2O	41,0	41,8

3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Calciumaluminat-hydraten des Typs $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \text{ } ^- [\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ wurden von Bensted (1973, 1976) am Mononitrat und Monosulfat, sowie von Houtepen u. Stein (1975) an Hydraten mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , BrO_3^- und JO_3^- durchgeführt.

Alle Spektrogramme dieser Verbindungen zeigen, außer den speziellen Banden der verschiedenen Anionen, breite Absorptionspeaks im Bereich $3500 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, die durch die Schwingungen der H_2O -Moleküle der Zwischenschicht und OH-Schwingungen der Hauptschicht verursacht werden, sowie mehrere Banden im Bereich zwischen $300 - 600 \text{ cm}^{-1}$, die den Ca - O und Al - O Schwingungen zugeordnet werden können. Mit zunehmender Basizität des eingebauten Anions verschieben sich die Valenzschwingungen der Zwischenschicht- H_2O zu kleineren Wellenzahlen. Die Bande der H_2O - Deformationsschwingung bei 1650 cm^{-1} spaltet für $n > 2$ auf und zeigt damit die ungleichwertige Bindung der Zwischenschicht- H_2O an.

Den Ergebnissen der infrarot- und ramanspektroskopischen Untersuchung karbonathaltiger Calciumaluminathydrate möchte ich zur Übersicht eine Tabelle der Normalschwingungen freier CO_3^{2-} , H_2O - und OH^- -Gruppen voranstellen.

Tabelle 7: Normalschwingungen CO_3^{2-} , OH^- , H_2O

CO_3^{2-} - Ionen 1)

Schwingung		Symmetrie	Auswahl- regeln	Frequenz (in cm^{-1})
ν_1	symmetrische Valenzschw.	A_1	Raman	1063
ν_2	Out of plane Deform.-Schw.	A_2''	IR	879
ν_3	antisymmetr. Valenzschw.	E'	IR+Raman	1415
ν_4	In plane Deform.-Schw.	E'	IR+Raman	680

OH^- - Ionen 2)

Frequenz
(in cm^{-1})

3750 - 3600	freie OH^- - Ionen
3600 - 3500	lange OH-Brücken 3,3 - 2,9 Å
3500 - 3100	mittlere OH-Brücken 2,9 - 2,7 Å
3100 - 1800	kurze OH-Brücken 2,7 - 2,4 Å
1000 - 600	OH-Metall gehemmte Torsionsschwingungen

H_2O - Moleküle 2)

Schwingung		Frequenz
ν_1	symmetrische Valenzschwingung	3657
ν_2	Deformationsschwingung	1595
ν_3	antisymmetrische Valenzschw.	3756

1) nach Scheetz u. White (1977), 2) nach Siebert (1966)

Von den Phasen dieses Systems wurden $C_4A \cdot 13H_2O$, karbonatisiertes $C_4A \cdot 13H_2O$, Halbcarbonat und Monocarbonat raman spektroskopisch untersucht. In Abb. 22 sind die charakteristischen Ramanfrequenzen dargestellt.

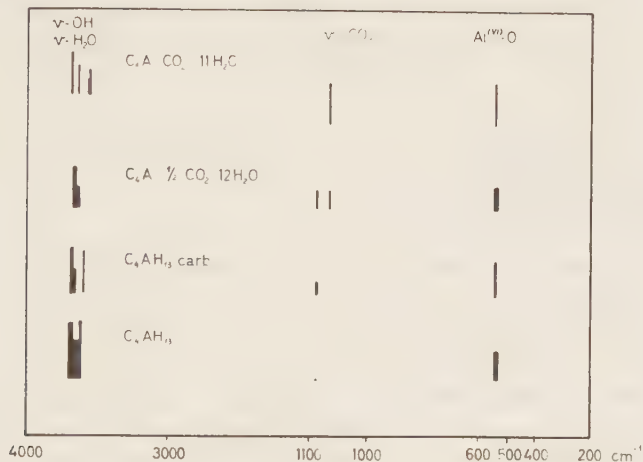


Abb. 22: Ramanfrequenzen karbonatisierter Calciumaluminat-hydrate

In den Ramanspektren von $C_4A \cdot 13H_2O$, karbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$ und Halbcarbonat weist die Verbreiterung der Banden im Wellenzahlenbereich 3500 - 3700 auf starke Fehlordnung des Zwischenschichtwassers hin.

Im Monocarbonat-Spektrum sind in diesem Bereich diskrete Linien vorhanden, die eine geordnete H_2O - Besetzung der Zwischenschicht andeuten.

Für eine Charakterisierung der Karbonatphasen eignet sich besonders die totalsymmetrische ν_1 -Valenzschwingung des

CO_3^{2-} - Anions. Das Absorptionsmaximum dieser Schwingung liegt im karbonatisierten $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ bei 1088 cm^{-1} .

Im Ramanspektrum des Halbcarbonats spaltet die ν_1 -Linie auf mit intensitätsgleichen Maxima bei 1085 cm^{-1} und 1066 cm^{-1} . Daraus läßt sich eine statistische Verteilung der CO_3^{2-} - Ionen auf symmetrisch nicht äquivalente Punktlagen ableiten.

Im Monocarbonat-Spektrum liegt die ν_1 -Linie bei 1067 cm^{-1} und ist sehr intensitätsstark.

Tabelle 8 enthält die genauen Ramanfrequenzen der untersuchten Verbindungen.

Monocarbonat (cm^{-1})	Halbcarbonat (cm^{-1})	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ carb^{-1} (cm^{-1})	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	Zuordnung
532	535	535	535	ν Al-O
1067	1066	-	-	$\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$
-	1085	1088	-	
3555				
3575				ν_1 und ν_3
3625	breite Absorptionsbanden von 3550 cm^{-1} - 3700 cm^{-1}			H_2O
3671				ν OH
3685				

Tab. 8: Ramanfrequenzen

Die ebenfalls ramanaktiven ν_3 - und ν_4 -Schwingungen der CO_3^{2-} - Ionen konnten nicht beobachtet werden.

Die Daten der infrarotspektroskopischen Untersuchung des Monocarbonats und Halbcarbonats sind in Tabelle 9 enthalten.

Tab. 9: IR-Frequenzen der Calciumaluminiumcarbonathydrate

Monocarbonat Frequenzen (cm^{-1})	Halbcarbonat Frequenzen (cm^{-1})	Zuordnung der Schwingung
300	290	Ca-O Schwingungen
410	405	
480	530	Al-O Schwingungen
⋮		u.
950	770	OH-Me Torsionsschw.
1062	-	$\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$
1360		$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$
+ 1415	1395	
1640	1620	$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$ Deformation
3000	3000	Valenzschwingungen
⋮	⋮	des
3550	3560	Zwischenschichtwassers
3625	3645	OH-Schwingungen
3675	3655	der Hauptschicht

Die Infrarotspektren der beiden Verbindungen zeigt Abb.23 .

Im Spektrum des Monocarbonats fällt auf, daß die anti-symmetrische ν_3 -Valenzschwingung aufgespalten und die verbotene symmetrische ν_1 -Valenzschwingung der CO_3 -Gruppe vorhanden ist. Die ν_3 -Schwingung gehört als zweifach entartete Valenzschwingung zur Klasse E. Durch eine Symmetrieeerniedrigung wird die Entartung aufgehoben und es



Abb. 23 : Infrarotspektren von Monocarbonat (b) und Halbcarbonat (a)

kommt zur Aufspaltung der ν_3 - Bande und Aktivierung der ν_1 - Schwingung des Karbonatanions.

Da das Entwässerungsverhalten der Hydratphasen bei höheren Temperaturen röntgenographisch nicht verfolgt werden kann, wurden Infrarotspektren im Temperaturbereich von 100°C - 600°C erstellt. (Abb. 24 und 25)

Das Monocarbonatspektrum bei 100°C ist noch identisch mit dem Diagramm, das bei 25°C aufgenommen wurde.

Ab 175°C ist der Abbau der H_2O - Absorptionsbanden und eine Verbreiterung der CO_3 - Bande bei 1062 cm^{-1} zu beobachten. Zwischen 200°C und 400°C verschwinden die Absorptionsmaxima der gehemmten OH — Me Torsionsschwingungen im Bereich 500 cm^{-1} — 900 cm^{-1} und zeigen die beginnende Zerstörung der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ - Hauptschicht an. Absorptionsbanden bei 705 cm^{-1} , 865 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} weisen auf die Bildung von Calcit hin. Die OH - Schwingungsbande bleibt bis 600°C erhalten.

Die Infrarotspektrogramme dehydratisierter Halbcarbonatphasen unterscheiden sich nur geringfügig von denen des Monocarbonats.

Bei 150°C tritt die im Spektrum des Halbcarbonats nicht vorhandene ν_1 - Schwingung der CO_3^{2-} - Ionen auf, Absorptionsbanden des Zwischenschichtwassers werden abgebaut, und ab 400°C kann auch hier die Calcitbildung nachgewiesen werden.

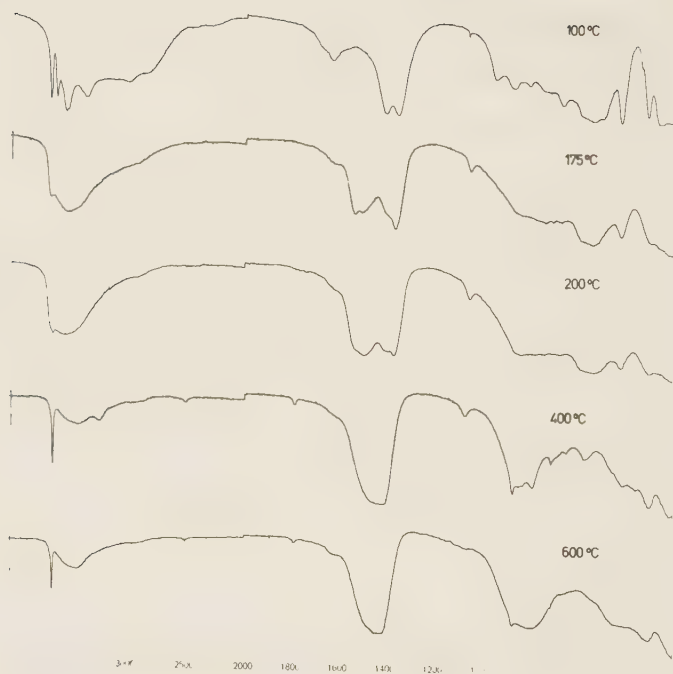


Abb. 24 : Infrarotspektren dehydratisierter
Monocarbonatphasen

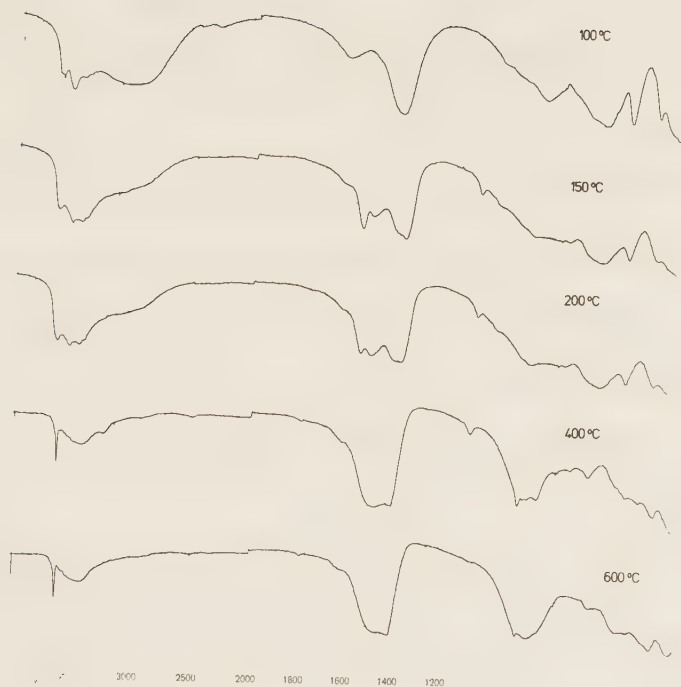


Abb. 25 : Infrarotspektren dehydratisierter
Halbcarbonatphasen

II. System $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1. Röntgenographische Untersuchungen

Im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sind als ternäre Verbindungen das stabile $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ und das metastabile $7\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ bekannt. $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ kann Bestandteil des Tonerdeschmelz-zementklinkers sein, ist aber niemals im Portlandzement-klinker beobachtet worden.

Die Existenz hydratisierter MgO -Aluminate, wie $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, mit einem Röntgenbeugungsdiagramm ähnlich dem des $\text{C}_2\text{A} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ist umstritten, da schon geringe Verunreinigungen durch CO_3^{2-} - oder SO_4^{2-} - Ionen zu anderen Strukturen führt, deren Beugungsdiagramme fast identische Lagen der (001)-Reflexe aufweisen.

Über die Bildung eines carbonathaltigen Magnesiumaluminat-hydrates, das isomorph mit Calcium-Monocarbonat sein soll, berichten Sadran u. Cottin (1968).

Nach ihren Untersuchungen gibt es eine lückenlose Mischbarkeit zwischen den beiden Verbindungen. Da die entstandenen Bodenkörper immer mehrphasig waren, berechneten die Autoren die Zusammensetzung der Mischphasen aus den Peakhöhen der Röntgenbeugungsreflexe und den Wärmemaxima der DTA-Diagramme. Bezugswert war der nicht an der Reaktion beteiligte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Anteil des eingesetzten Hydromagnesits - $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -.

Zweifel an der Aussagegenauigkeit der Methode und Bedenken hinsichtlich der strukturellen Analogien von Calcium-Monocarbonat und Magnesium-Monocarbonat veranlaßten mich zur

nochmaligen Untersuchung des Systems.

D.M.Roy, R.Roy u. Osborn (1953) bearbeiteten das Dreistoffsystem $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und konnten trotz sehr ähnlicher Schichtstrukturen von Brucit und Hydrargillit keine Mischkristallbildung zwischen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ feststellen. Erweitert man das System um eine CO_2 - Komponente, werden Verbindungen mit Doppelschichtstrukturen und variabler chemischer Zusammensetzung gebildet, wie zum Beispiel Hydrotalkit $[\text{Mg}_{1-x} \text{Al}_x (\text{OH})_2] \cdot [x \text{O},5\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$ $x=0,25-0,33$.

Die ähnlichen Ionenradien von $\text{Mg}^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$ und $\text{Al}^{3+} = 0,50 \text{ \AA}$ ermöglicht beiden Kationen die statistische Besetzung strukturell äquivalenter Oktaederplätze, während in der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ - Hauptschicht der Größenunterschied der Ca^{2+} - und Al^{3+} - Ionen zur Besetzung strukturell verschiedener Oktaederplätze führt.

Allmann (1968) hat die Grundlagen der Mg - Al - Doppelschichtstrukturen an den zum Hydrotalkit isotypen Mineralen Pyroaurit und Sjögrenit $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}]$ erarbeitet. Pyroaurit und Sjögrenit haben die gleiche chemische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur in der Schichtabfolge der Hauptschichten.

Die Translationsperiode der hexagonalen Verbindungen verringert sich gegenüber den a_0 -Translationen der Calciumaluminiumhydroxisalze ($a_0 = 5,7 \text{ \AA}$) in a-Richtung auf $3,11 \text{ \AA}$. Die Dicke der Doppelschichtpakete bewegt sich je nach Anionenbesetzung und Wassergehalt der Zwischenschichten von $7,6 \text{ \AA}$ bis $11 \text{ \AA}$.

Ross und Kodama (1967) kamen durch röntgenographische und infrarotspektroskopische Untersuchungen eines synthetischen Hydrotalkits zu ähnlichen Ergebnissen.

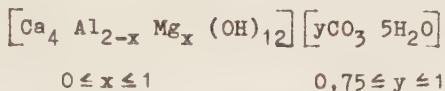
Für eigene Untersuchungen des Systems wurden CaO , MgO , CaCO_3 , MgCO_3 und Bayerit in den entsprechend berechneten Mengen eingewogen und mit CO_2 -freiem destilliertem H_2O versetzt in Polyäthylenflaschen zur Reaktion gebracht. Nach etwa 10 Wochen wurden die Syntheseprodukte abfiltriert und mit dem Pulverdiffraktometer ihr Phasenbestand festgestellt.

Die Beugungsdiagramme zeigten im Vergleich zum reinen Calcium-Monocarbonat bei steigendem Magnesium-Einbau keinen Unterschied in der Lage der einzelnen Röntgenreflexe; geringe Intensitätsdifferenzen hingegen waren zu beobachten. Ein Austausch des Calciums gegen Magnesium müßte wegen des wesentlich kleineren Ionenradius von Mg^{2+} zur Verschiebung der nichtbasalen Reflexe führen. Mg^{2+} - Ionen müssen daher statistisch verteilt Positionen des Al^{3+} in den Oktaedern der Hauptschicht einnehmen, was auf Grund ähnlicher Ionenradien auch zu erwarten ist.

Durch den teilweisen Ersatz des Al^{3+} werden weniger CO_3^{2-} - Anionen zur Ladungskompensation benötigt, so daß CaCO_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ die Mischkristallbildung als Bodenkörper begleiten.

Da sich die Streukurven von Mg^{2+} und Al^{3+} nur wenig unterscheiden, können auch die Intensitätsdifferenzen der Röntgenreflexe von Calcium-Monocarbonat und Mischphasen nur gering sein.

Der Bereich der Mischkristallbildung kann mit der Formel



beschrieben werden.

Mit weiter steigendem MgO-Gehalt bildet sich Hydrotalkit neben dem durch verlangsamte Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes noch nicht umgesetzten $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CaCO_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Die Auswertung der Pulverdiagramme und die röntgenographische Unterscheidung von Hydrotalkit und Grenzmischkristallphasen wird durch die nahezu gleiche Lage der (001)-Reflexe und fehlende nichtbasale Röntgenreflexe sehr erschwert.

Mikroskopisch kann der Mischkristallbereich jedoch deutlich durch das abrupte Verschwinden der pseudohexagonalen Plättchen abgegrenzt werden.

Die Mischkristallbildung ist beendet, wenn die Hälfte aller Al^{3+} - Oktaederplätze durch Mg^{2+} - Ionen besetzt ist.

2. Thermische Analysen

Die Differentialthermoanalyse erwies sich wegen des unterschiedlichen Dehydratationsverhaltens von Calcium-Monocarbonat, Mischkristallphasen und Hydrotalkit als besonders gut geeignete Methode zur Untersuchung dieses Systems.

In Abb. 26 sind die DSC-Kurven von Calcium-Monocarbonat, einem Mischkristall der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Ca}_4 \text{ Al}_{1,3} \text{ Mg}_{0,7} (\text{OH})_{12}] \cdot [0,9 \text{ CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ und Hydrotalkit dargestellt.

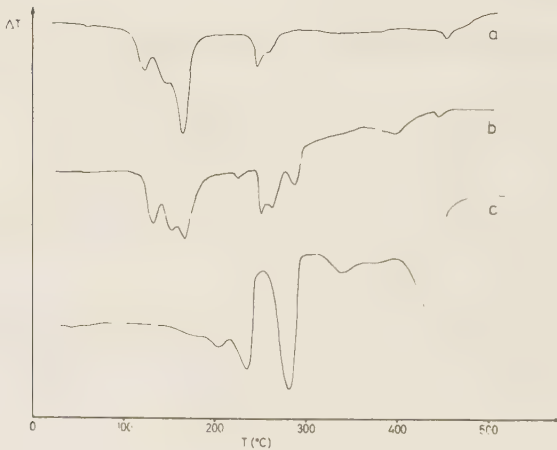


Abb. 26 : DSC - Kurven von a) Ca-Monocarbonat
b) Ca(Al,Mg)-Mischkristall
c) Hydrotalkit

Die Abgabe des Kristallwassers wird beim Ca-Monocarbonat durch einen differenzierten Entwässerungsspeak im Temperaturbereich zwischen 130°C und 160°C angezeigt. Innerhalb des

Mischkristallbereiches verschieben sich die Entwässerungstemperaturen der ersten Stufe kontinuierlich um etwa 20°C auf 115°C und 130°C und die Aufspaltung der Dehydratationspeaks nimmt zu.

Hydrotalkit zeigt im DSC-Diagramm die Abgabe des Zwischenschichtwassers erst bei Temperaturen von 215°C und 260°C an. Der Bereich der Mischkristallbildung kann durch den diskontinuierlichen Übergang der DSC-Diagramme an der Phasengrenze festgelegt werden und stimmt mit den röntgenographischen Ergebnissen und mikroskopischen Beobachtungen gut überein.

Die Auswertung der TGA-Kurven der Mischkristallphasen wird durch zahlreiche Entwässerungsstufen sehr erschwert. Im Vergleich mit Ca-Monocarbonat wird durch einen Gewichtsverlust von 2,3% bei 115°C eine Hydratstufe mit 10 H_2O angezeigt; weitere Stufen konnten nicht mehr aufgelöst werden.

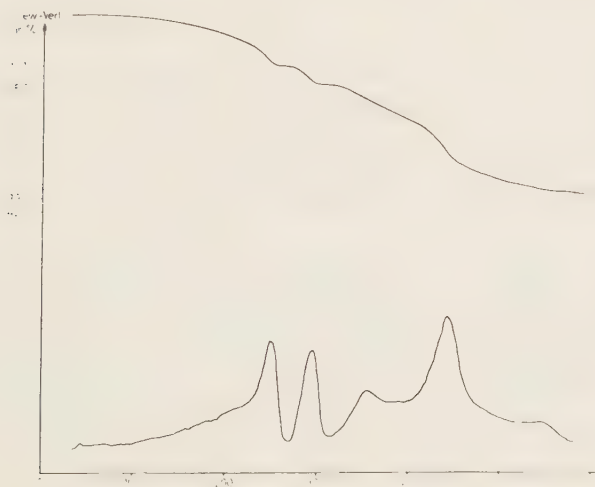


Abb. 27 :
TGA - Kurve
Hydrotalkit

Die TGA - Kurve des Hydrotalkits (Abb. 27) enthält drei Stufen mit Gewichtsverlusten von 11,5% bei 215°C und 16,5% bei 275°C in den beiden ersten Stufen, die als reine Entwässerungsreaktionen anzusehen sind. In der 3. Stufe bei 420°C beginnt die Entkarbonatisierung des Hydrotalkits.

3. Chemische Analyse

Die MgO-Gehalte der Mischphasen wurden mit dem Flammenspektralphotometer in Absorption gemessen.

Es ergaben sich die in der folgenden Tabelle dargestellten Werte:

Zusammensetzung MgO/Al ₂ O ₃	MgO (Gew.%) (berechnet)	MgO (Gew.%) (gemessen)
0,1	0,7	0,5
0,25	1,8	1,3
0,5	3,5	2,9
0,75	5,4	4,9
1,0	7,2	7,1

III. Systeme Calcium-Monocarbonat — „Strontium-Monocarbonat“ und Calcium-Monocarbonat — „Barium-Monocarbonat

Während der vollständige Ersatz des Calciums durch Magnesium in einem Zement zum Verlust der hydraulischen Eigenschaften führt, behalten entsprechende Strontium- und Bariumsilikate und Aluminate Zementeigenschaften.

Speziell zur Herstellung hochfeuerfester Betone haben Barium- und Strontiumaluminatzemente verbreitet Verwendung gefunden.

Braniski (1968) untersuchte Portlandzement-Bariumzement-Mischbinder und diskutierte deren Verwendung in Abschirmbetonen im Reaktorbau.

Bisher liegen noch keine Untersuchungen über die Karbonatisierung von Strontium- und Bariumaluminathydraten vor.

Durch die Bearbeitung dieser Systeme sollte festgestellt werden, ob in den Verbindungen des Typs $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] [\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ein Ersatz des Calciums durch Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen möglich ist.

Die angesetzten Synthesereihen $(4-x)\text{CaO} + x\text{SrO} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 1\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $(4-x)\text{CaO} + x\text{BaO} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 1\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wurden 12 Wochen in Polyäthylenflaschen geschüttelt und anschließend die Reaktionsprodukte mit dem Pulverdiffraktometer untersucht.

Die komplexe Zusammensetzung der heterogenen Bodenkörper (Tabelle 10) zeigt, daß es sich um sehr reaktionsträge Systeme handelt, in denen Gleichgewichtseinstellungen nur schwer zu erreichen sind.

Molverhältnis CaO/SrO	d ₀₀₁ -Werte (Å)		Begleitphasen	
	M.C.	H.C. **	SrCO ₃ , Al(OH) ₃ , Sr(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	
3,75/0,25	7,56	-		
3 / 1	7,56	-		
2,50/1,50	7,56	8,2		
2 / 2	7,56	8,2		
1,25/2,75	7,56	8,2		
0,75/3,25	7,56	8,15		
0,25/3,75	7,56	8,12		
0 / 4	—	—	SrCO ₃ , Al(OH) ₃ , Sr(OH) ₂	—

Molverhältnis CaO/BaO	d ₀₀₁ -Werte (Å)		Begleitphasen	
	M.C.	H.C.	BaCO ₃ , Al(OH) ₃ , Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	
3,75/0,25	7,56	-		
3 / 1	7,56	-		
2,50/1,50	7,56	8,2		
2 / 2	7,56	8,2 *)		
1,25/2,75	-	8,2 *)		
0,75/3,25	-	8,2 *)		
0,25/3,75	-	8,2 *)		
0 / 4	—	—	BaCO ₃ , Al(OH) ₃ , Ba(OH) ₂	—

*) Entwässerung bei 25°C und 65% r.F. zum 7,9 Å - Hydrat

**) M.C. = Monocarbonat H.C. = Halbcarbonat

Tabelle 10) : Zusammensetzung des Bodenkörpers in den Systemen
Calcium-Monocarbonat -- „Strontium-Monocarbonat“
Calcium-Monocarbonat -- „Barium-Monocarbonat“

Den Pulverdiagrammen konnte entnommen werden, daß die dem Calcium-Monocarbonat entsprechenden Strontium- und Bariumverbindungen nicht existieren. Starke (001)-Röntgenreflexe des Monocarbonats und Halbcarbonats, die in ihrer Intensität bei geringer werdenden CaO-Angeboten nur wenig abnehmen, deuten einen begrenzten Austausch des Calciums durch Strontium oder Barium an.

Die Untersuchung der Hydratphasen mit der Röntgenheizkammer ergab weitere Hinweise für den Einbau von Sr^{2+} - und Ba^{2+} - Kationen.

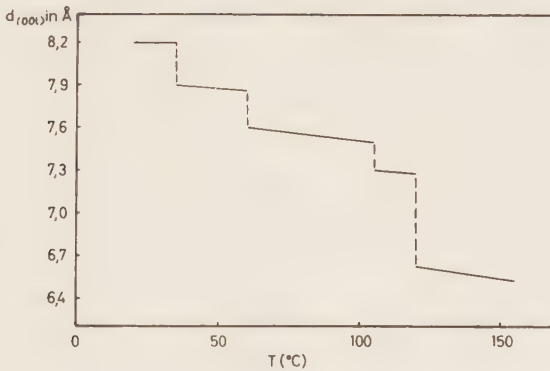


Abb. 27:

Entwässerungsstufen eines (Ca,Ba) - Halbcarbonats

An Präparaten, die im Bodenkörper bei hohen BaO-Angeboten nur die 8,2 Å - Halbcarbonatphase enthielten, wurde das Dehydratationsverhalten im Temperaturbereich von 20°C - 150°C verfolgt. In Abb. 27 sind die d_{001} - Werte der beobachteten Entwässerungsstufen dargestellt.

Während das reine Calcium-Halbcarbonat bei 35⁰C von der 8,2 Å - Phase in ein 7,6 Å - Hydrat übergeht, entwässert das bariumhaltige Halbcarbonat schon bei Zimmertemperatur zu einem 7,9 Å - Hydrat und bildet erst ab 60⁰C eine Hydratstufe mit 7,6 Å Basisabstand.

Strontiumhaltiges Halbcarbonat zeigte das gleiche Entwässerungsverhalten.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann angenommen werden, daß zumindest der teilweise Ersatz von Ca^{2+} durch Sr^{2+} - und Ba^{2+} - Kationen in der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ - Hauptschicht möglich ist. Weitere Aussagen können zur Zeit nicht gemacht werden.

IV. System Calcium- Monocarbonat — Calcium-Monosulfit

Die Mischkristallbeziehungen zwischen Tetracalciumaluminat-hydrat und Monosulfit wurden von Keller (1971) untersucht. Nach seinen Ergebnissen existiert ein Mischbereich, der von 33 Mol.% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bis 85 Mol.% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reicht und durch eine Verschiebung der Basisreflexe von 8,45 Å nach 8,57 Å gekennzeichnet wird.

Da das Sulfitanion als flachpyramidales Molekül durch vergleichbare Basizität und identische Wertigkeit die Voraussetzungen für einen Austausch mit der CO_3 -Gruppe erfüllt, sollte durch eine Synthesereihe $3\text{CaO} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + x\text{CaCO}_3 + (1-x)\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ die Möglichkeit der Mischkristallbildung zwischen Monocarbonat und Monosulfit untersucht werden.

Die angesetzten Präparate wurden mehrere Wochen in Polyäthylenflaschen geschüttelt und anschließend bei 65% r.F. in der Klimakammer geröntgt.

Wie Tabelle 11 und Abb. 28 zeigen, wird in diesem System eine intermediäre Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ stabil.

Kuzel (1966) konnte die Existenz intermediärer Verbindungen, mit alternierender Anionenbesetzung der Zwischenschichten am Beispiel des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nachweisen.

Im $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ließen sich jedoch keine Überstrukturreflexe für eine geordnete Verteilung der SO_3^{2-} - und CO_3^{2-} - Anionen feststellen.

Tabelle 11 : Phasenbestand im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ --
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Zusammensetzung Mol-%		Phasen	Gitterkonstanten c' in Å
JaSO_3	CaCO_3		
10	90	$\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	7,56 7,80
20	80	" + "	7,56 7,81
30	70	" + "	7,56 7,82
40	60	" + "	7,56 7,83
50	50	$\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	7,855
60	40	$\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	7,86 8,555
70	30	" + "	7,86 8,55
80	20	" + "	7,86 8,545
90	10	" + "	7,86 8,54
100	0	$\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	8,54

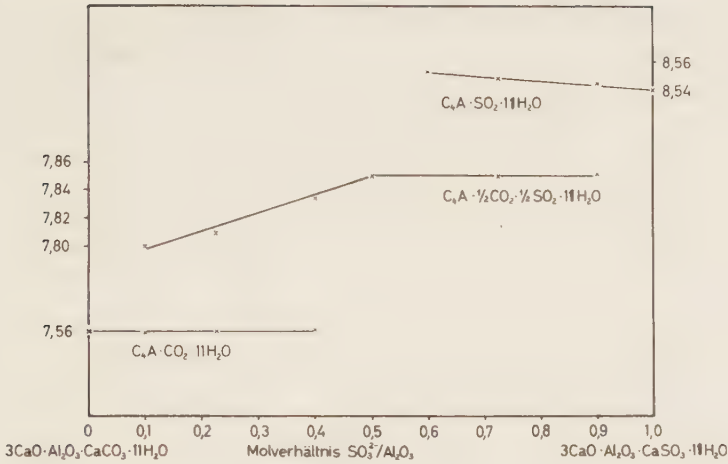


Abb. 28 : Gitterkonstanten der Präparate im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Monosulfit und die intermediäre Verbindung zeigen in Abhängigkeit von der Sulfitkonzentration eine gewisse Phasenbreite, die sich in einer deutlichen Verschiebung der Basisreflexe bemerkbar macht.

Die Pulverdiagramme konnten mit der Annahme einer 6 - Schichtstruktur indiziert werden.

Als Gitterkonstanten wurden berechnet :

$$\underline{3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}} : a_0 = 5,776 \text{ \AA} \quad c_0 = 51,240 \text{ \AA}$$

$$\underline{3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}} : \\ a_0 = 5,76 \text{ \AA} \quad c_0 = 47,10 \text{ \AA}$$

Die Indizierung der Verbindungen befindet sich im Anhang E.

Die thermische Analyse der Verbindungen dieses Systems ergab ein sehr unterschiedliches Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (DSC - Kurven in Abb. 29 und Abb. 30).

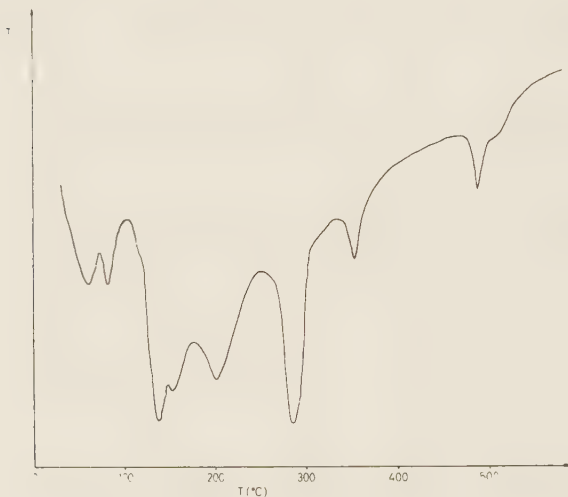


Abb. 29 : DSC - Kurve von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Die Abgabe des Zwischenschichtwassers beginnt im $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bei 40°C und führt zur Bildung eines $8,2 \text{ \AA}$ - Hydrats $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Mit Hilfe der Röntgenheizkammer konnten weitere Hydrat - stufen bei 100°C und 135°C erfaßt werden, die der Entwässerung zum $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit $7,7 \text{ \AA}$ und $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ mit $6,8 \text{ \AA}$ Basisabstand entsprechen.

Die intermediäre Verbindung $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ de -

hydratisiert in der Heizkammer erst ab 125°C zu $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit $7,4 \text{ \AA}$ Basisabstand und bei weiterer Temperaturerhöhung auf 160°C zu einem $6,2 \text{ \AA}$ - Hydrat der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

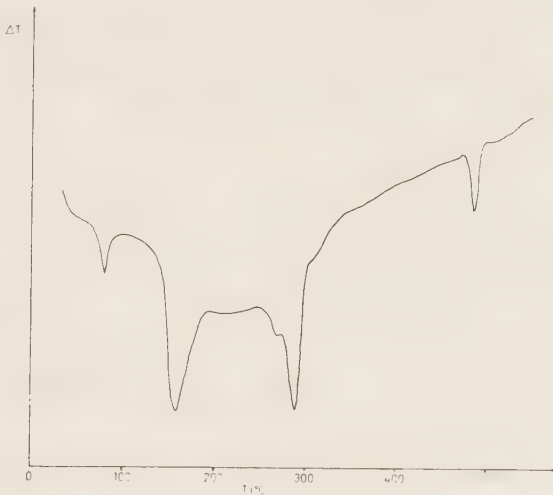


Abb. 30 :DSC-Kurve von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Dem endothermen Wärmemaximum bei 55°C entsprechen in der TGA-Kurve nur geringe H_2O -Verluste von $< 1\text{Gew.}\%$. Die Pulverdiffraktometeraufnahmen im Temperaturbereich von 20°C bis 120°C zeigten keine Unterschiede in der Intensität und der 2θ - Lage der Röntgenreflexe. Für eine polymorphe Phasenumwandlung konnten ebenfalls keine Anhaltspunkte gefunden werden. Möglicherweise wird dieses Maximum durch die beobachteten geringen Beimengungen einer nicht zu identifizierenden Phase verursacht.

D. Zusammenfassung und Diskussion

Die Aufgabe der Arbeit sollte sein, Widersprüche in den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen an Calciumaluminat-hydraten und Calciumaluminiumcarbonathydraten aufzuklären, strukturelle Daten dieser Verbindungen zu gewinnen sowie weitere Erdalkalialuminiumcarbonathydrate darzustellen und ihre Beziehungen zum Calcium-Monocarbonat zu untersuchen.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag wegen der technischen Bedeutung der Verbindungen auf der Bearbeitung des Systems Tetracalciumaluminathydrat — Monocarbonat.

Infolge der hohen Karbonatempfindlichkeit des $C_4A \cdot 19H_2O$ muß der Einfluß von Luft- CO_2 im Darstellungsverfahren, in der Behandlung der Präparate und in den röntgenographischen Untersuchungen vermieden werden.

Die Pulverdiffraktometeraufnahmen der mutterlaugefeuchten Präparate zeigten im karbonatfreien Bodenkörper fast reines $C_4A \cdot 19H_2O$; intensitätsschwache Basisreflexe bei $2\theta = 7,50^\circ$, $7,65^\circ$ und $7,80^\circ$ (für Cu $K\alpha$ -Strahlung) deuten darauf hin, daß im Kontakt mit der Mutterlauge entweder noch höhere Hydratstufen gebildet werden, oder bisher nicht bekannte (001)-Reflexe anderer Verbindungen vorliegen. Mir scheint die erstere Vermutung wahrscheinlicher, da diese Reflexe bei minimaler Abnahme der relativen Luftfeuchte verschwinden und nur noch Basisreflexe des $C_4A \cdot 19H_2O$ zu beobachten sind. Schon geringe Karbonatangebote von 0,02 Mol CO_2/Al_2O_3 lassen neben $C_4A \cdot 19H_2O$ die Bildung eines $8,2 \text{ \AA}$ - Hydrats der Zusammensetzung $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ (Halbcarbonat) erkennen.

Dieses Halbcarbonat liegt bei Verhältnissen $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ in reiner Form als intermediäre Verbindung des Systems vor. Weiter steigende $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Verhältnisse führen zu Bodenkörperzusammensetzungen aus abnehmenden Anteilen Halbcarbonat und zunehmenden Mengen $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Monocarbonat).

Trocknet man die Präparate bei 65% r.F. unter völligem CO_2 -Ausschluß entwässert $\text{C}_4\text{A} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ mit 7,94 Å Basisabstand. Die Gitterkonstanten des $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ändern sich im 2-Phasengebiet nicht. Der Verlauf der Gitterkonstantenkurve des $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zeigt, daß der CO_2 - und H_2O -Gehalt in engen Grenzen variabel ist; mit zunehmendem CO_2 -Angebot fallen die c' -Werte von 8,25 Å auf 8,16 Å. Aus den (001)-Reflexen des $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich in den feuchten und getrockneten Proben ein konstanter d_{001} -Wert von 7,56 Å.

In diesem System konnte weder das von Dosch u. zur Strassen (1965) beschriebene Viertelcarbonat $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/4\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ noch die von Roberts (1968) angegebene Mischkristallbildung zwischen $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden.

Durch röntgenographische Einkristalluntersuchungen und Elektronenbeugungsaufnahmen konnten bisher nicht bekannte strukturelle Daten von $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden.

Die c_0 - Gitterkonstante des karbonatfreien $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ist mit 47,66 Å um etwa 0,5 Å größer als die des karbonatisierten $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ mit 47,16 Å. Nach Ahmed u. Taylor (1967) ist die Raumgruppe des karbonatisierten $\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $R\bar{3}c$.

Weissenberg- und Precessionaufnahmen von reinem $C_4A \cdot 13H_2O$ zeigen durch starke (200)- und (109)-Reflexe, daß der Raumgruppe ein hexagonales primitives Bravais-Gitter zugrunde liegt; eine genaue Raumgruppenbestimmung wird durch Stapelfehlernordnungen erschwert. Intensitätsschwache (hol)-Röntgenreflexe in den Weissenberg-Diagrammen deuten eine 12-Schichtstruktur mit nochmaliger Verdoppelung der c_0 -Gitterkonstanten an.

Das Pulverdiagramm des Halbcarbonats läßt sich mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,770 \text{ \AA}$ und $c_0 = 49,15 \text{ \AA}$ rhomboedrisch indizieren. Weissenberg-Diagramme zeigen, daß die Stapelfehlernordnungen durch den CO_3 -Einbau vermindert werden; Symmetrielemente und Auslöschungsgesetze führen zu der Raumgruppe $R \bar{3} m$ oder $R \bar{3} m$. Die Elementarzelle enthält 6 Schichtpakete der Zusammensetzung $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot [1/4 CO_3^{2-} \cdot 1/2 OH^- \cdot 3H_2O]$.

Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen, Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen konnten die Elementarzellabmessungen des Monocarbonats bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert in einer 12-Schichtstruktur mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,784 \text{ \AA}$; $b_0 = 9,938 \text{ \AA}$; $c_0 = 90,80 \text{ \AA}$ und $\beta = 88,62^\circ$. Der Raumgruppe liegt ein monoklines basisflächenzentriertes Bravais-Gitter zugrunde.

Infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen an $C_4A \cdot 13H_2O$, karbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$, $C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot 12H_2O$ und $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ bestätigten die röntgenographisch gefundenen strukturellen Unterschiede durch Frequenzverschiebungen und Aufspaltungen der Schwingungsbanden des CO_3^{2-} - Ions.

Da zu Beginn der Röntgenuntersuchungen Monocarbonat-Einkristalle nicht zur Verfügung standen, wurde versucht, vorgebildete C_4AH_{13} - Einkristalle durch erhöhte CO_2 -Drucke oder Behandlung mit Na_2CO_3 - und $NaHCO_3$ -Lösungen zu karbonatisieren.

Die mikroskopische Untersuchung der Reaktion ließ erkennen, daß eine Zersetzung des Tetracalciumaluminathydrats auf den Basisflächen einsetzt - durch aufwachsende Calcit rhomboeder gut zu verfolgen - während die durch CO_2 -Diffusion stabilisierten Randsäume der Kristalle dem CO_3^{2-} -Angriff wesentlich länger widerstanden. Im optischen Bild waren nach 2-tägiger Reaktion von karbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$ umschlossene, im ehemals karbonatfreien Kern, zu Calcit zersetzte Einkristalle zu beobachten. Nach etwa einer Woche waren die aus carbonatisiertem $C_4A \cdot 13H_2O$ aufgebauten Kristallsäume ebenfalls zu Calcit umgesetzt. Die Darstellung von Monocarbonat durch den Austausch $2(OH)^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$ ist nicht möglich.

Mit dem in jüngster Zeit häufig diskutierten Problem der Spannungsrißkorrosion von Baustählen könnten die beobachteten Reaktionen möglicherweise im Zusammenhang stehen, da eine Zersetzung des Tetracalciumaluminathydrats im Zement durch CO_2 -reiche Porenwässer zu Calcit und damit einhergehend pH-Wert Erniedrigungen zur Zerstörung der Passivschicht der Spannstähle führen kann. Die Vermutungen sind jedoch rein spekulativ, und es bedarf sehr viel intensiverer Untersuchungen, als dies im Rahmen dieser Arbeit geschehen konnte.

In den thermischen Analysen und Röntgenheizkammeruntersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Dehydratationsprodukte von $C_4A \cdot 19H_2O$, $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$ und $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ zum

Teil neu charakterisiert werden müssen.

Entwässerungsprodukte des Tetracalciumaluminathydrats sind $C_4A \cdot 13H_2O$ ($c' = 7,94 \text{ \AA}$), $C_4A \cdot 11H_2O$ ($c' = 7,35 \text{ \AA}$) und $C_4A \cdot 7H_2O$ ($c' = 5,6 \text{ \AA}$). Das von Dosch u. zur Strassen (1965) beschriebene $C_4A \cdot 12H_2O$ ($c' = 8,2 \text{ \AA}$) konnte nicht beobachtet werden.

Halbcarbonat entwässert bei $35^\circ C$ zu $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 11H_2O$ ($c' = 7,6 \text{ \AA}$) und nicht wie von Roberts (1968) angegeben zum $C_4A \cdot 1/2CO_2 \cdot 10H_2O$ ($c' = 7,3 \text{ \AA}$), das nach diesen Ergebnissen erst ab $70^\circ C$ gebildet wird.

Letztlich konnten auch für Monocarbonat andere, als die von Dosch u. zur Strassen (1965) und Turriziani u. Schippa (1964) beschriebenen Dehydratationsprodukte festgestellt werden.

Das $7,22 \text{ \AA}$ -Hydrat hat die Zusammensetzung $[Ca_4Al(OH)_{12}] \cdot [CO_3 \cdot 2H_2O]$. Die kristallwasserfreie Verbindung $[Ca_4Al(OH)_{12}] \cdot [CO_3]$ wird durch $c' = 6,4 \text{ \AA}$ charakterisiert,

Die Untersuchungen im System Ca-Monocarbonat — Mg-Monocarbonat ergaben, daß die von Sadran und Cottin (1968) angegebene vollständige Mischbarkeit nicht existiert.

Die Ergebnisse röntgenographischer und chemischer Analysen lassen schließen, daß Mg^{2+} statistisch verteilt Positionen der Al^{3+} - Ionen in den Oktaedern der Hauptschicht besetzen muß. Die Mischkristallbildung kann nach der Formel

$[Ca_4Al_{2-x}Mg_x(OH)_{12}] [yCO_3 \cdot 5 H_2O]$ beschrieben werden, wobei der Bereich durch Mischkristalle der Zusammensetzung $[Ca_4AlMg(OH)_{12}] [0,75CO_3 \cdot 5H_2O]$ begrenzt wird. Der Ersatz des Al^{3+} durch Mg^{2+} führte innerhalb des Mischkristallbereichs zu wesentlich höheren Wachstumsgeschwindigkeiten, so daß dem Monocarbonat

isotype Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen dargestellt werden konnten.

Die Erhöhung der $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Molverhältnisse führte zur Bildung von Hydrotalkit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, das sich vom Monocarbonat strukturell durch statistische Verteilung der Kationen in den brucitähnlichen Hauptschichten unterscheidet.

Die Untersuchung der Systeme Ca-Monocarbonat — Sr-Monocarbonat und Ca-Monocarbonat — Ba-Monocarbonat wird durch stark verzögerte Gleichgewichtseinstellungen sehr erschwert. Der begrenzte Ersatz des Ca^{2+} durch Sr^{2+} bzw. Ba^{2+} kann aus Pulverdiagrammen von Präparaten, die mit geringen CaO-Angebot in der Lösung dargestellt wurden, aber relativ intensitätsstarke Basisreflexe aufweisen, abgeleitet werden.

Weitere Hinweise lieferten die Röntgenheizkammeruntersuchungen an bariumhaltigem Halbcarbonat. Während reines Ca-Halbcarbonat von der 8,2 Å - Phase bei 35°C in das 7,6 Å - Hydrat übergeht, entwässert das bariumhaltige Halbcarbonat vom 8,2 Å - Hydrat bei 25°C in eine 7,9 Å - Phase und bildet erst ab 60°C eine durch 7,6 Å Basisabstand gekennzeichnete Dehydratationsstufe.

Eine dem Ca-Monocarbonat entsprechende reine Sr- oder Ba-Verbindung konnte nicht dargestellt werden.

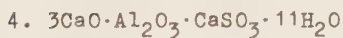
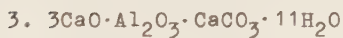
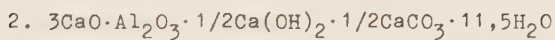
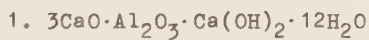
Weitere Aussagen sind zur Zeit nicht möglich.

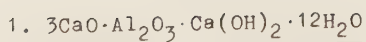
Die Untersuchung des Systems Ca-Monocarbonat — Ca-Monosulfit wurde durch die Vermutung, daß diese Verbindungen wegen der Ähnlichkeit der Zwischenschichtanionen möglicherweise

ausgedehnte Mischbarkeit aufweisen, in die Bearbeitung einbezogen.

Die Pulverdiagramme zeigten bei Molverhältnissen von 0,1 - 0,4 $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eine intermediäre Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ neben Monocarbonat und im Bereich 0,6 - 0,9 $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ die intermediäre Verbindung neben Monosulfit. Bei $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnissen von 0,5 konnte $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ rein dargestellt werden. Überstrukturreflexe, die auf eine geordnete Verteilung der Zwischenschichtanionen hinweisen würden, konnten nicht beobachtet werden. Der Verlauf der Gitterkonstantenkurven von $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{SO}_2 \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ deutet eine eng begrenzte variable chemische Zusammensetzung der Verbindungen an.

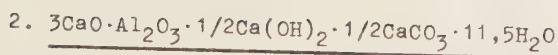
E. Gitterkonstanten und Indizierung





$a_0 = 5,75 \text{ \AA}$ $c_0 = 47,66 \text{ \AA}$ ($95,32 \text{ \AA}$ — 12-Schichtstruktur)

d - Werte	h	k	l	h	k	l	,
7,94	0	0	12				
4,51	1	0	9				
3,97	0	0	24				
3,62	1	0	18				
2,873	1	1	0				
2,862	1	1	3				
2,794	1	1	8				
2,679	1	0	30	1	1	13	
2,647	0	0	36				
2,623	1	1	15				
2,492	2	0	0				
2,463	2	0	6	1	1	20	
2,375	2	0	12				
2,207	2	0	20				
2,108	2	0	24				
2,061	2	0	26				
1,984	0	0	48				
1,960	2	0	30				
1,863	2	0	34	1	1	39	
1,813	2	0	36				
1,660	3	0	0				



$a_0 = 5,770 \text{ \AA}$ $c_0 = 49,146 \text{ \AA}$ R 3 m, R $\bar{3}$ m

d - Werte	h	k	l	d - Werte	h	k	l
8,22	0	0	6	1,689	2	1	13
4,63	1	0	4	1,667	3	0	0
4,10	0	0	12	1,608	2	1	16
3,87	1	0	8	1,543	3	0	12
3,505	1	0	10				
2,885	1	1	0				
2,842	1	1	3				
2,721	1	1	6				
2,617	1	0	16				
2,550	1	1	9				
2,448	2	0	4				
2,359	1	1	12				
2,313	2	0	8				
2,225	2	0	10				
2,205	1	0	20				
2,164	1	1	15				
2,050	0	0	24				
2,038	2	0	14				
1,983	1	1	18				
1,938	2	0	16				
1,867	2	1	4				
1,768	1	0	26				
1,552	2	0	20				

3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

$$a_0 = 5,784 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9,938 \text{ \AA}$$

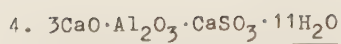
$$c_0 = 90,80 \text{ \AA}$$

$$\beta = 88,62^\circ$$

d - Werte	h	k	l	h	k	l
7,56	0	0	12			
6,02	0	1	12 ?			
4,98	1	1	2			
4,83	T	0	10			
4,68	T	0	11 ?			
4,48	0	1	18 ?			
3,99	1	1	14			
3,78	0	0	24			
3,64	T	2	6 ?			
3,46	T	2	10 ?			
2,856	2	0	6			
2,824	Z	0	6			
2,783	T	3	8			
2,726	T	3	10			
2,656	T	0	30			
2,574	1	3	16			
2,533	2	0	18			
2,520	0	0	36			
2,498	2	2	2			
2,492	Z	2	2			
2,486	T	3	18			
2,483	Z	0	18			
2,443	1	3	20	Z	2	7
2,418	T	3	20			
2,338	T	3	22	T	1	34
2,297	0	4	15			

d - Werte	h	k	l	h	k	l
2,243	T	3	25			
2,215		?				
2,166	1	3	28			
2,137	T	3	28			
2,115	2	0	30			
2,096	1	3	30	T	1	39
2,065	Z	0	30	Z	2	24
2,034		?				
2,023		?				
2,011	T	3	32	Z	2	26
1,992		?				
1,945	T	3	34	2	2	30
1,940	Z	0	34			
1,906	J	0	6	2	2	30
1,891	0	0	48			
1,860		?				
1,825		?				
1,752	2	0	42			
1,713		?				
1,690		?				
1,665	3	3	3			
1,655	0	6	2			
1,636	3	3	12	0	6	9
1,513	0	0	60			
1,4455	4	0	0			
1,4410	T	0	3			

?) zahlreiche Koinzidenzen oder Indizierung unsicher.



$$a_0 = 5,776 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 51.24 \text{ \AA}$$

d - Werte	h	k	l	d - Werte	h	k	l
8,55	0	0	6	1,790	2	0	20
3,949	1	0	8	1,719	1	0	28
3,578	1	0	10	1,708	0	0	30
2,956	1	0	14	1,704	2	0	22
2,889	1	1	0	1,667	3	0	0
2,845	0	0	18				
2,735	1	1	6				
2,697	1	0	16				
2,574	1	1	9				
2,455	2	0	4				
2,455	2	0	4				
2,394	1	1	12				
2,330	2	0	8				
2,280	1	0	20				
2,248	2	0	10				
2,134	0	0	24				
2,111	1	0	22				
2,064	2	0	14				
2,027	1	1	18				
1,971	2	0	16				
1,877	2	0	18				
1,872	2	1	4				
1,833	1	0	26				
	2	0	19				



$$a_0 = 5,760 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 47,11 \text{ \AA}$$

d - Werte	h	k	l
7,85	0	0	6
3,93	0	0	12
3,429	1	0	10
2,881	1	1	0
2,704	1	1	6
2,618	0	0	18
2,536	1	0	16
2,441	2	0	4
2,324	1	1	12
2,297	2	0	8
2,220	1	0	19
2,129	1	0	20
2,005	2	0	14
1,966	1	0	22
1,963	0	0	24
1,936	1	1	18
1,902	2	0	16
1,768	1	1	21
1,712	2	0	20
1,702	1	0	26
1,663	3	0	0
1,626	3	0	6
1,569	0	0	30

F. Literaturverzeichnis

Ahmed, S.J. u. Taylor, H.F.W.

Crystal Structures of Lamellar Calcium Aluminate Hydrates
Nature 215 S. 622, 1967

Ahmed, S.J., Dent Glasser L.S. u. Taylor, H.F.W.

Crystal Structures and Reactions of C_4AH_{12} and derived
Basic Salts

Proc. V. Intern. Symposium on the Chemistry of Cements
Vol. II, Tokio 1968 S. 118 - 126

Allmann, R.

Die Doppelschichtstrukturen der plättchenförmigen Calcium-
Aluminium-Hydroxisalze am Beispiel $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
N. Jb. Miner. Mh. 5 S. 140, 1968

Allmann, R.

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen

$Me(II)_{1-x} Me(III)_x (OH)_{12}^{x+}$
Chimia 24 (1970) Heft 3

Aruja, E.

The Unit Cell and Space Group of $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ Polymorphs
Acta Cryst, 14 S. 1213, 1961

Bensted, J.

Studies of ettringit and its derivatives Part 4

The low sulphate form of calciumsulphoaluminate
Cem. Techn. 1973, Vol. IV, Nr. 3 S. 112 - 116

Bensted, J.

An investigation of calcium nitratoaluminate hydrate
Chem. Techn. 1976, Vol. 7, Nr. 1

Bensted, J.

Uses of Raman Spectroscopy in Cement Chemistry

J. Amer. Ceram. Soc. 1976, Vol. 59 S. 140 - 143

Brandenberger, E.

Kristallstrukturelle Untersuchungen an Calciumaluminathydraten

Schweiz. min. petrog. Mitt. 13, 1933, S. 569 - 570

Braniski, A.

Vollwertiger Abschirmbeton aus Barium - Strahlenschutz -

Zementen oder Portland - Zement - Mischbindern mit

Schwerspat

Zement - Kalk - Gips 21, 1968 S. 231 - 232

Buttler, F.G., Dent Glasser, L.S. u. Taylor, H.F.W.

Studies on $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and the related natural mineral hydrocalumite

J. Am. Ceram. Soc. 42, 1959, S. 121 - 126

D'Ans, J. u. Eick, H.

Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C und das Erhärten der Tonerdezemente

Zement - Kalk - Gips 6, 1953, S. 302 - 311

Carlson, E.T. u. Berman, H.A.

Some observations on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates

J. Res. Nat. Bur. Stand. 64 A, 1960, S. 333 - 341

Dosch, W. u. zur Strassen, H.

Untersuchung von Tetracalciumaluminathydraten

I. Die verschiedenen Hydratstufen und der Einfluß von Kohlensäure

Zement - Kalk - Gips 5, 1965, S. 233 - 237

Dosch, W.

Die eindimensionale innerkristalline Quellung natürlicher
und synthetischer Schichtkristalle, insbesondere von
Tetracalciumaluminathydrat

Habilitationsschrift, Mainz 1968

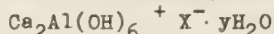
Fricke, R. u. Schmäh, H.

Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit

Z. Naturforschung 1, 1946, S. 323

Houtepen, C.J.M. u. Stein, H.N.

An i.r. investigation on some calcium aluminate hydrates



Spectrochimica Acta Vol. 32 A, S. 1409 - 1414, 1975

Jones, F.E. u. Roberts, M.H.

The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

DSIR Building Research Station Res. Ser. 1, 1959

Jones, F. E.

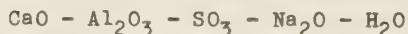
The quaternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

J. Phys. Chem. 48, 1944 S. 311 - 356

Kalousek, G.L.

Sulphoaluminates as stable and metastable Phases, and a

Study of a Portion of the Five - Component - System



Thesis 1941, University of Maryland

Keller, H.

Anorganische Anionenaustauschreaktionen an $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ (OH aq)
und davon abgeleitete Mischkristalle

Dissertation Mainz 1971

Kuzel, H.J.

Röntgenuntersuchung im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

N. Jb. Min. Mh. 7, 1966 S. 193 - 200

Kuzel, H.J.

X-Ray Investigations of some Complex Calcium Aluminate Hydrates and related Compounds

Proc. V. Intern. Symposium on the Chemistry of Cements
Tokio 1968, S. 92 - 97

Kuzel, H. J.

Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate
Habilitationsschrift, Frankfurt 1969

Kühl, H.C.

Zementchemie Band II

VEB Verlag Technik, Berlin 1958

Lea, F.M. u. Desch, C.H.

The Chemistry of Cement

E. Arnold Press London 1970

Levin, E.M. Robins C. R. u. McMurdie H.F.

Phase Diagrams for Ceramists

Am. Ceram. Soc. 1964 S.219

Petit, P.

zitiert bei Taylor, H.F.W. : Crystal chemistry of Portland Cement Hydration Products

The VI. Intern. Congress on the Chemistry of Cement
Moskau 1974

Roberts, M.H.

Calcium Aluminate Hydrates and Related Basic Salt Solid Solutions

Proc. V. Symposium on the chemistry of Cements Tokio 1968
S. 104 - 117

Rankin, G.A. u. Wright, F. E.

The ternary System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
Am. J. of Science 39, 1915

Ross, G.J. u. Kodama, H.

Properties of a synthetic Magnesium - Aluminium Carbonate Hydroxide and its relationship to Magnesium - Aluminium Double Hydroxide, Manasseite and Hydrotalcite
Am. Min. 52, 1967, S. 1036 - 1047

Roy, D.M., Roy R. u. Osborn E.F.

The system $MgO - Al_2O_3 - H_2O$ and influence of Carbonate and Nitrate ions on the phase equilibria
Am. J. of Science Vol. 251, 1953 S. 337 - 361

Sadran, G. u. Cottin, B.

Contributions to the Study of Complex Aluminates Hydrated Calcium and Magnesium Monocarboaluminates
Proc. V. Intern. Symp. on the Chemistry of Cements Vol. II
Tokio 1968, S. 84 -91

Scheetz, B.E. u. White, W.B.

Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates
Am. Min. Vol. 62, 1977, S. 36 -50

Seligmann, P. u. Greening, N.R.

zitiert von Roberts, M.

Proc. V. Intern. Symp. on the Chemistry of Cements Vol. II
Tokio 1968, S. 107

Serb-Serbina, N.N., Savvina A. u. Zhurina, V.S.

The formation of hydrated calcium chloroaluminates and their effect on the structure of cement pastes
Doklady, Akad. Nauk SSSR 3, 1956

Siebert, H.

Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie
Springer Verlag, Berlin 1966

Tilley, C.E., Megaw, H.D. u. Hey, M.H.

Hydrocalumite, a new mineral from Scawt Hill

Min. Mag. 23, 1934, S. 607 - 615

Turriziani, R. u. Schippa, G.

The Calcium Aluminate Hydrates and Related Compounds
in The Chemistry of Cements (ed. by H.F.W. Taylor)

Academic Press London, 1964

Wells, L.S., Clarke, W.F. u. McMurdie, H.F.

Studies of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at temperatures
of 21°C and 90°C

J. Res. Nat. Bur. Stand. 30, 1943, S. 367 - 409

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geologie und Mineralogie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Für die Anregung zu den Untersuchungen über den CO_3^{2-} -Einbau in Erdalkalialuminathydrate und die stetige Betreuung bin ich Herrn Prof. Dr. H.J. Kuzel zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Schwab, Herrn Dr. J. Springer und den übrigen Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und anregende Diskussionen.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Breitingen für die Unterstützung der spektroskopischen Arbeiten, Herrn Dr. W. Müller vom Kristallographischen Institut der Universität Frankfurt für die Elektronenbeugungsaufnahmen und Herrn Diplom-Geologen Keupp für die Anfertigung der raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen danken.

LEBENS LAUF

Name	Reiner Fischer
Geboren am	1. Februar 1945
in	Heringen (Werra)
Eltern	Georg Fischer, kaufm. Angestellter Anna Christine Fischer, geb. Schneider Hausfrau
Schulbildung	1951 - 1955 Volksschule Heringen 1955 - 1964 mathematisch-naturwissen- schaftliches Gymnasium in Heringen Reifeprüfung am 7. März 1964
Studium	SS 1964 Geophysik Universität Frankfurt WS 1964/65 Geologie Universität Giessen Vordiplom Geologie an der Univ. Giessen am 7.10.1966 WS 1966/67 Geologie TH Clausthal SS 1967 Geologie TH Darmstadt SS 1968 Mineralogie TH Darmstadt Vordiplom Mineralogie an der TH Darmstadt am 16.8.1968 WS 1969/70 Mineralogie Univers. Frankfurt Diplom Mineralogie an der Univers. Frankf. am 11.7.1972
Berufstätigkeit	Seit dem 1.2.1973 Verwalter einer wissen- schaftlichen Assistentenstelle an der Universität Erlangen- Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990